

SÉRIE A, N° 1999

N° D'ORDRE : 2866

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges WÉTROFF

1^{re} THÈSE. — Recherches chimiques et thermochimiques sur les
composés du radical phosphonitrile.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 juin 1942, devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL, *Président.*

HACKSPILL
J. CABANNES } *Examineurs.*

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne

—
1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **WÉTROFF.**

Prénom : **Georges.**

Date de la soutenance : 30 juin 1942.

Numéro d'ordre : 2866.

WÉTROFF (Georges). — Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile. — Paris, Hermann, éditeur, 1942, in-8°, 88 p.

Th. Sc. ph. Paris, 1942, N° 2866.

WÉTROFF (Georges). — Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile. — Paris, Hermann, éditeur, 1942, in-8°, 88 p.

Th. Sc. ph. Paris, 1942, N° 2866.

WÉTROFF (Georges). — Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile. — Paris, Hermann, éditeur, 1942, in 8°, 88 p.

Th. Sc. ph. Paris, 1942, N° 2866.

WÉTROFF (Georges). — Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du radical phosphonitrile. — Paris, Hermann, éditeur, 1942, in-8°, 88 p.

Th. Sc. ph. Paris, 1942, N° 2866.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Georges WÉTROFF

1^{re} THÈSE. — Recherches chimiques et thermochimiques sur les
composés du radical phosphonitrile.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 30 juin 1942, devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL, *Président.*

HACKSPILL	} <i>Examineurs.</i>
J. CABANNES	

PARIS

HERMANN & C^{ie}, ÉDITEURS

6, rue de la Sorbonne, 6

—
1942

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires . . M. MOLLIARD.

M. CH. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des fonctions.

<i>Professeurs honoraires</i>	LÉON BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
	AUGER.	CH. FABRY.	CARTAN.
	DANGEARD.	LÉON BERTRAND.	E. BOREL.
	LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
	VESSIOT.	DUBOSCQ.	J. DRACH.
	PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
	LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ . . .	T	Zoologie.	TOUSSAINT . . .	Technique Aéronautique.
L. BLARINGHEM . .	T	Botanique.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	G. RIBAUD	T Hautes températures.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.	GAZLY	T Mécanique rationnelle.
A. DENJOY	T	Géométrie supérieure.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CROZE	Recherches physiques.
G. BRUHAT	T	Physique.	DUPONT	T Théories chimiques.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	VALIRON	T Calcul différentiel et intégral.
A. DEBIÈRE	T	Physique générale et Radioactivité.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
A. DUFOUR	T	Physique (P. C. B.).	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
L. DUNOYER	T	Chimie physique.	F. PERRIN	Théories physiques.
M. JAVILLIER . . .	T	Chimie biologique.	VAVON	T Analyse et mesures chimiq.
Henri VILLAT . . .	T	Mécanique des fluides et applications.	G. DARMOIS . . .	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Ch. JACOB	T	Géologie.	CHATTON	T Biologie maritime.
P. PASCAL	T	Chimie générale.	AUBEL	Chimie biologique.
M. FRÉCHET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	J. BURCART . . .	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. ESCLANGON . . .	T	Astronomie.	M ^{me} JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radioactivité.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.	PLANTEFOL	Biologie végétale (P. C. B.).
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.	CABANNES	T Recherches physiques.
PAUTHENIER		Physique (P. C. B.).	GRASSÉ	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).
De BROGLIE	T	Théories physiques.	PRÉVOST	Chimie organique.
CHRÉTIEN		Optique appliquée.	BOULIGAND	Mathématiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
VILLEY		Mécanique physique et expérimentale.	WYART	Minéralogie.
COMBES	T	Physiologie végétale.	TEISSIER	Zoologie.
GARNIER	T	Application de l'analyse à la géométrie.	MANGENOT	Biologie végét. (P. C. B.).
PÉRÈS		Mécanique rationnelle.	P. AUGER	Physique.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.	MONNIER	Physiologie générale.
			PIVETEAU	Géologie.
			ROCARD	Physique.
			H. CARTAN	Calcul différentiel.
			SCHAEFFER	T Physiologie générale.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.

A MONSIEUR HENRI MOUREU
Directeur du Laboratoire Municipal de Paris

*En témoignage de reconnaissance et d'affec-
tion.*

A MES PARENTS

Recherches chimiques et thermochimiques sur les composés du Radical phosphonitrile

INTRODUCTION

C'est à la suite de nombreuses études sur la chimie du phosphore, poursuivies pendant plusieurs années en collaboration avec M. Henri MOUREU, que j'ai été amené à ce travail de thèse. Il forme le complément normal d'une série d'expériences et il est utile de rappeler brièvement les résultats obtenus précédemment pour mieux dégager la base de mes recherches.

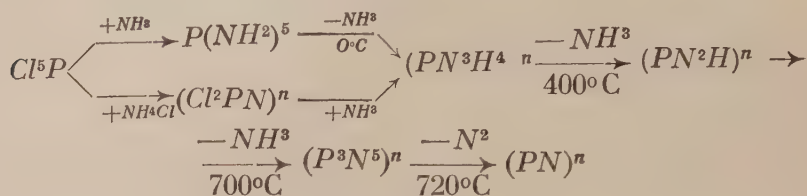
Les composés renfermant des liaisons phosphore-azote ont été découverts au début du siècle dernier [1] et des savants tels que ROSE [2], GERHARDT [3], WÖHLER et LIEBIG [4] s'y sont intéressés. Depuis, ce domaine est resté en friche, attirant peu les chercheurs, les rebutant plutôt par la complexité des réactions et la nécessité d'une technique poussée. En effet, on se heurte à des substances craignant l'humidité atmosphérique et dénuées pour la plupart de toute propriété physique caractéristique : infusibles, insolubles, non volatiles, amorphes même aux rayons X ; en outre, la composition chimique de ces poudres est fréquemment assez voisine.

*
* * *

Telles sont les raisons pour lesquelles la connaissance des composés phospho-azotés a peu progressé jusqu'au jour où, sous l'impulsion de M. Henri MOUREU, leur étude systématique fut entreprise par un groupe de ses collaborateurs dont je m'honore de faire partie.

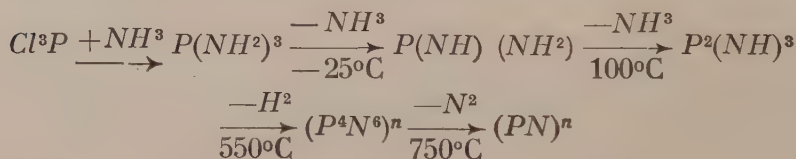
S'attaquant d'abord aux substances qui prennent naissance

par action de l'ammoniac sur le pentachlorure de phosphore, H. MOUREU et P. ROCQUET [5] ont établi la suite des transformations résumées par le schéma ci-dessous.



Simultanément, l'étude des dérivés de substitution des chlorures de phosphonitrile $(\text{Cl}^2\text{PN})^n$ avec l'eau et avec l'ammoniac a été abordée par H. MOUREU et A. MARIE DE FICQUELMONT [6] et l'extension de cette étude a permis à ce dernier [7] de tirer de très belles conclusions sur la structure du trimère $(\text{Cl}^2\text{PN})^3$ et du tétramère $(\text{Cl}^2\text{PN})^4$. Ce travail a été suivi d'une recherche tensimétrique des chlorures de phosphonitrile dont les premiers résultats ont été publiés récemment [8].

Les produits de l'action de l'ammoniac sur le trichlorure de phosphore Cl^3P étaient très mal connus et on les confondait encore fréquemment avec les dérivés analogues du pentachlorure Cl^5P . J'ai repris l'étude de la série du trichlorure de phosphore et isolé, en collaboration avec H. MOUREU [9], un nouveau nitrure, le perniture de phosphore $(\text{P}^4\text{N}^6)^n$. Identifiant ce nitrure avec le soi-disant « phospham » de ROSE [10], nous avons pu finalement rendre compte de la filiation des termes successifs [11] par le schéma :



le produit final étant le paranitrure de phosphore $(\text{PN})^n$ identique à celui qui avait été obtenu en partant du pentachlorure de phosphore en passant par une série analogue de composés.

Cette constatation attira notre attention sur le paranitrure de phosphore $(\text{PN})^n$ d'autant plus qu'une de ses propriétés le place à part par rapport aux autres nitrures de phosphore. En effet, il est possible de le sublimer sans modification, ce qui est très intéressant de la part d'un composé dont le degré

élevé de polymérisation est mis nettement en évidence par le manque de réactivité chimique à basse température, l'insolubilité, l'infusibilité, l'état amorphe, etc. etc... Cette faculté de sublimation nous fit rechercher la constitution de la phase vapeur en équilibre à température relativement peu élevée avec le paranitrure de phosphore. L'étude du spectre d'absorption a prouvé alors expérimentalement [12] d'une manière indubitable que la phase gazeuse est constituée par des molécules monomères PN , découverte qui a été fertile en conséquences.

Ainsi en opposant la molécule PN , à qui nous avons attribué le nom de phosphonitrile, aux molécules de chlore, j'ai pu réaliser la synthèse des chlorures de phosphonitrile [13] et mettre en relief les analogies profondes qui rapprochent le groupement PN très stable et très réactif de la série des radicaux libres azotés CN , SiN , NO et SN .

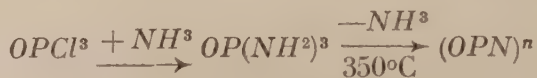
Étant donné qu'une des propriétés essentielles des radicaux libres est leur caractère amphotère et constatant que les dérivés phosphonitrilés correspondant aux cyanures et cyanamides sont inconnus, j'ai préparé [14] les premiers termes d'une série de phosphonitrilamides métalliques, notamment les composés du magnésium (PN^3Mg^2) et de calcium. Enfin, un montage simple m'a permis [15] de réaliser par voie purement thermique la synthèse du paranitrure de phosphore en polymérisant à $500^\circ C$ les molécules PN formées à haute température à partir du phosphore et de l'azote.

* * *

Toutefois, à la suite des travaux précédents sur les composés phospho-azotés, une grande confusion régnait encore en ce qui concerne les corps qui se forment par action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore. Par ailleurs, un composé très intéressant qui en dérive, l'oxyde de phosphonitrile (OPN)^a, entrevu autrefois par GERHARDT [16], SCHIFF [17] et GLADSTONE [18] était resté inexploré. J'ai décidé alors de compléter nos connaissances par l'étude de ces questions et d'en faire le sujet de ma thèse.

Faisant face à de nombreuses difficultés expérimentales, j'ai

pu interpréter les modalités de l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore et concilier en partie entre elles les recherches de mes prédécesseurs en mettant en évidence la facilité avec laquelle on obtient une réaction incomplète et des dérivés encore partiellement chlorés. Quant à la réaction complète, j'ai pu l'observer également et la résumer par le schéma :



Après avoir mis au point une méthode de préparation commode de l'oxyde de phosphonitrile pur, j'ai effectué une étude de ses propriétés physiques et chimiques [19, 20]. La réaction avec le chlore m'a permis ensuite de mettre à l'épreuve les forces de liaison phosphore-azote et phosphore-oxygène dans l'oxyde de phosphonitrile. La comparaison avec les modalités de réaction du chlore sur les autres composés phosphonitrilés fait apparaître la profonde perturbation dans les propriétés chimiques des composés phospho-azotés qu'apporte avec elle l'introduction dans la molécule d'un atome d'oxygène.

L'étude de la décomposition thermique de l'oxyde de phosphonitrile m'a montré que l'on obtient de l'anhydride phosphorique et du paranitrure de phosphore dans lequel une partie de l'azote est remplacée par de l'oxygène. La possibilité d'existence de produits intermédiaires entre les nitrures et les oxydes de phosphore posait la question de la structure possible de tels composés. Pour mieux fonder mon jugement, j'ai soumis alors à un examen poussé les transformations mutuelles des nitrures de phosphore et découvert toute une série de substances dont la composition chimique varie entre celle du paranitrure $(PN)^n$ et celle du pentanitrure $(P^3N^5)^n$. On verra que l'explication de ces curieux faits expérimentaux doit être recherchée dans l'état de polymérisation élevé de ces composés du phosphonitrile, qui permet, d'une part une nitruration progressive, et, d'autre part, le remplacement de certains atomes d'azote par des atomes d'oxygène sans modification appréciable des propriétés physiques et chimiques.

Nos connaissances sur les énergies de formation des composés renfermant le motif PN étant des plus rudimentaires, il

était également intéressant de déterminer l'énergie de formation de l'oxyde de phosphonitrile et du paranitrure de phosphore. En effet, si les autres composés de ce radical se prêtent mal à des mesures directes des chaleurs de combustion à cause de la présence de substituants tels que le chlore, l'hydrogène ou un métal, l'oxyde et les nitrures, eux, conviennent parfaitement.

Ce travail thermochimique me paraissait d'autant plus intéressant qu'on avait la possibilité de faire converger vers le même but deux méthodes indépendantes de détermination des énergies de formation, l'une par analyse du spectre de bandes, l'autre par combustion dans une bombe calorimétrique. Ces recherches présentaient, en plus, un certain caractère d'opportunité car on ignorait tout des énergies mises en jeu au cours de la formation des substances phosphonitrilées, et cet état de choses empêchait de faire la moindre prévision thermodynamique sur les réactions ayant lieu avec participation de ces corps.

Ayant donc déterminé les énergies de formation de l'oxyde de phosphonitrile et du paranitrure de phosphore [21], je m'en suis servi pour évaluer, en faisant appel aux données fournies par l'analyse des spectres de bandes, la chaleur de polymérisation des molécules PN en paranitrure de phosphore. Cette étude a été pour moi l'occasion [22] de calculer l'énergie de dissociation des molécules P^4 en molécules biatomiques de phosphore P^2 , et m'a permis de préciser quels sont, à l'équilibre et à une température donnée, les constituants d'un mélange gazeux de phosphore et d'azote.

Mon exposé comprendra deux parties :

Première partie. — Etude de l'oxyde de phosphonitrile, et d'une manière plus générale des propriétés chimiques spécifiques des composés phosphonitrilés.

Deuxième partie. — Détermination des énergies de formation du paranitrure de phosphore et de l'oxyde de phosphonitrile et conclusions thermodynamiques qui en découlent.

Cette division en deux parties correspond d'ailleurs à la manière dont le travail a été réalisé. En effet, ces recherches

effectuées sous la direction de M. Henri MOUREU ont été commencées il y a plusieurs années au Collège de France. Les événements les ont interrompues pendant trois ans et ce n'est que récemment, que j'ai pu les reprendre et achever la deuxième partie de ma thèse au Laboratoire Municipal de Paris, dont, entre temps, M. Henri MOUREU était devenu directeur.

En lui dédiant cette thèse, je veux rendre hommage non seulement aux conseils éclairés dont j'ai largement profité au cours de mon travail, mais aussi à l'affection qu'il m'a toujours manifestée et à la bienveillance de ses sentiments. Qu'il me permette de le remercier ici tout particulièrement, d'une part, pour l'atmosphère de profonde confiance et de sympathie mutuelle qu'il a su créer dans son laboratoire, et, d'autre part, pour la formation que j'ai acquise à ses côtés au cours des nombreuses années qui ont précédé ce travail de thèse, collaboration fructueuse et agréable qui vient d'être reprise.

Je remercie M. le Professeur Frédéric JOLIOT de l'intérêt qu'il a toujours témoigné aux travaux de Chimie Minérale poursuivis dans son Laboratoire du Collège de France et des moyens qu'il a mis à ma disposition.

Je suis profondément reconnaissant également aux membres du Comité du Centre National de la Recherche Scientifique pour la subvention qu'ils voulurent bien m'allouer et grâce à laquelle j'ai pu continuer cette étude.

Je tiens aussi à exprimer à quel point j'ai apprécié l'esprit de solidarité élevé de mes camarades de laboratoire.



PREMIÈRE PARTIE

Étude de l'oxyde de phosphonitrile et des propriétés chimiques des composés du radical PN.

Un composé répondant à la formule OPN a été signalé pour la première fois, par GERHARDT en 1846 [16] sous le nom de biphosphamide. Il résultait de la décomposition par la chaleur d'une substance insoluble que GERHARDT décrit comme étant une monophosphamide $OP(NH)(NH^2)$ préparée en lavant par l'eau le produit de l'action de l'ammoniac sec sur le pentachlorure de phosphore.

Plus tard SCHIFF [17], par décomposition thermique du produit résultant de l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore, prépara une substance possédant également la composition OPN . Il lui attribua le nom de monophosphamide, ce qui prête à confusion avec l'amino-imide de phosphoryle $OP(NH)(NH^2)$ de GERHARDT.

GLADSTONE [18] confirma ensuite qu'il était possible d'obtenir un composé OPN à partir de l'oxychlorure de phosphore et proposa pour le désigner le nom de phosphonitrile.

Ainsi l'oxyde de phosphonitrile OPN , car désormais je le désignerai sous ce nom pour des raisons qui apparaîtront clairement plus loin, semble avoir été entrevu par GERHARDT, SCHIFF et GLADSTONE, mais ces auteurs nous ont appris fort peu de choses sur les propriétés de ce corps.

Suivant GERHARDT ce serait une poudre grisâtre, insipide, insoluble, décomposée à chaud par l'eau et la potasse. SCHIFF n'en dit pas davantage. Quant à GLADSTONE, il ajoute seulement que c'est une poudre amorphe fusible au rouge.

Tel était l'état de nos connaissances sur l'oxyde de phosphonitrile quand, intéressé par la juxtaposition dans une même molécule des liaisons $P-N$ et des liaisons $P-O$, j'ai cherché à le préparer en vue d'étudier ses propriétés.

L'obtention de l'oxyde de phosphonitrile à partir du pentachlorure de phosphore par actions successives de l'ammoniac, de l'eau et de la température élevée suivant le procédé de GERHARDT ne peut être qu'occasionnelle. En effet, H. MOUREU et P. ROCQUET ont montré [5] qu'une réaction complète entre le pentachlorure PCl^5 et l'ammoniac donne à la température ordinaire l'amine $[PN(NH^2)^2]^n$ qui, par action de l'eau, se transforme en dérivés entièrement solubles. Ils n'ont pu trouver aucun composé insoluble rappelant la phosphamide de GERHARDT.

J'en ai conclu que le processus de formation de la phosphamide de GERHARDT ne peut être que complexe (1) et que le pentachlorure de phosphore est un produit de départ peu indiqué pour la préparation de l'oxyde de phosphonitrile. Il semble au contraire qu'on puisse obtenir facilement ce composé par action de la chaleur sur le produit de la réaction entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac. Seulement il est permis de se demander si la pureté du produit et le rendement ne dépendent pas de la manière dont on conduit la réaction et c'est la raison pour laquelle, désirant mettre au point une méthode de préparation, j'ai été amené à étudier de plus près les modalités de l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure $OPCl^3$.

(1) D'ailleurs GLADSTONE (*J. Chem. Soc.*, London, 2, 1850, 121) en répétant quelques années après GERHARDT la même opération obtenait non pas la monophosphamide $OP(NH)(NH^2)$, mais un composé dont l'analyse correspondrait à une formule $P^2N^4H^6O^5$ et dont la pyrogénéation fournirait une substance qui aurait la composition peu vraisemblable $P^2N^2O^5$.



CHAPITRE I

Réaction de l'ammoniac avec l'oxychlorure de phosphore $OPCl^3$.

WÜRTZ le premier a signalé qu'en faisant agir l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore on obtient une substance solide blanche. Refaisant cette opération à la température ordinaire, SCHIFF [17] déclare avoir eu entre les mains la triphosphamide $OP(NH^2)^3$. Ce résultat fut mis en doute par les recherches postérieures de GLADSTONE [18], reconfirmé ensuite par SCHIFF [23] et de nouveau attaqué par MENTE [24].

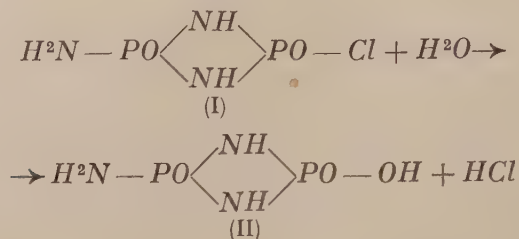
GLADSTONE opérant soit à $0^\circ C$, soit à la température ambiante, pense obtenir au lieu de la triamine de SCHIFF des dérivés intermédiaires répondant respectivement aux formules



Quant à MENTE, il considère lui aussi la formation de la triphosphamide de SCHIFF comme impossible, mais il croit également fausses les formules proposées par GLADSTONE. Les composés que l'on obtiendrait ne seraient pas des chloramines, mais des chlorimides $(OPCl^2)^2 NH$ et $(OPClNH)^2$. Cette dernière se formerait si la réaction est conduite à $0^\circ C$, la chlorimide $(OPCl^2)^2 NH$, elle, ne serait isolable qu'en faisant réagir à la place de l'ammoniac le carbamate d'ammonium.

En opérant non plus à $0^\circ C$ ou à la température ordinaire, mais à $100^\circ C$, GLADSTONE, de même que MENTE, obtient un dérivé chloré différent des précédents. MENTE indique que mis dans l'eau ce dérivé s'hydrolyse en laissant un composé blanc presque insoluble qui est un acide nouveau, tandis que le produit de la réaction effectuée à $0^\circ C$ est entièrement soluble en donnant naissance à un autre acide.

L'examen des propriétés chimiques de l'acide et l'analyse de ses sels permettent à MENTE de lui attribuer la formule [II], ce qui conduit à considérer le chlorure initial formé à 100°C comme ayant la structure [I].



GLADSTONE, lui, indique pour l'acide la formule brute $\text{P}^2\text{O}^4\text{N}^3\text{H}^7$ qui diffère d'une molécule d'eau de celle de MENTE.

En résumé, le plus complet désaccord règne entre les chercheurs ayant étudié la réaction de l'oxychlorure de phosphore avec l'ammoniac et l'on voit qu'il est impossible de se faire une opinion sur la question.

Il y a pourtant un point commun entre tous les travaux que je viens de passer en revue, c'est que tous les auteurs, sauf SCHIFF, obtiennent des produits contenant encore du chlore et éprouvent des difficultés pour faire réagir complètement entre eux les corps en présence et obtenir une réaction s'arrêtant à un terme défini, difficultés sur lesquelles ils reviennent à plusieurs reprises dans leurs exposés. Il est évident que c'est là leur point faible et que la première chose à réaliser pour obtenir des résultats concluants serait d'effectuer une réaction totale entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac. En conséquence, j'ai essayé systématiquement d'atteindre ce but en variant les techniques employées.

1. Action de l'ammoniac liquide sur l'oxychlorure de phosphore solide.

J'ai pensé tout d'abord à utiliser la technique élaborée au cours des études des composés azotés dérivés des chlorures PCl^3 , PCl^5 et (Cl^2PN) , c'est-à-dire condenser de l'ammoniac sec sur de l'oxychlorure de phosphore refroidi vers -80°C par un mélange neige carbonique-acétone. Les recherches sur

les chlorures de phosphore et de phosphonitrile [5, 11] ont démontré, en effet, que c'est le meilleur moyen pour obtenir une substitution complète des atomes de chlore par des groupes NH^2 et c'est ce mode opératoire qui a permis de mettre en évidence l'existence des composés $P(NH^2)^5$, $P(NH^2)^3$, $PN(NH^2)^2$.

Une série d'essais m'a prouvé que cette opération n'est pas réalisable. En effet, le point de fusion de l'oxychlorure de phosphore étant situé entre $+1$ et $+2^\circ C$, ce produit se prend en une masse cristalline dans le fond du ballon aussitôt qu'il est refroidi par le mélange réfrigérant. Il ne réagit plus alors que partiellement avec l'ammoniac liquide. Quand, après avoir condensé une certaine quantité de ce dernier, on réchauffe l'appareil, la réaction s'amorce brusquement et devient d'une extrême violence, ce qui n'empêche pas de retrouver dans le ballon une quantité importante d'oxychlorure de phosphore liquide intact quand on revient à la température ordinaire.

2. Action de l'ammoniac gazeux sur l'oxychlorure de phosphore liquide.

Devant l'insuccès de la première méthode, j'ai essayé de revenir au mode opératoire de SCHIFF et de GLADSTONE en faisant réagir l'ammoniac gazeux sur l'oxychlorure liquide à la température ordinaire. Mais, au cours de mes tentatives, j'ai constaté qu'il se forme toujours à la surface de l'oxychlorure de phosphore une croûte extrêmement dure qui empêche la réaction de progresser. En cassant cette croûte à l'abri de l'air au fur et à mesure de sa formation on aboutit finalement à un gâteau blanc solide sans arriver pourtant à avoir une réaction complète. En effet, quand on croit l'opération terminée, il suffit d'attendre un jour ou deux pour observer un suintement d'oxychlorure de phosphore qui imprègne la masse poreuse et l'on constate que l'atmosphère au-dessus du produit n'est plus constituée par de l'ammoniac, mais par des vapeurs d'oxychlorure de phosphore. L'hypothèse de GLADSTONE qui croit que son composé $OPCl^2NH^2$ donne spontanément naissance par décomposition à l'oxychlorure :



est probablement erronée, mais illustre bien ce que l'on observe.

En tous cas la disparition progressive de l'atmosphère ammoniacale montre que la réaction se poursuit, bien qu'avec une extrême lenteur, et laisse espérer la possibilité de la rendre complète au bout d'un temps plus ou moins long. C'est à quoi prétend être parvenu SCHIFF, qui malheureusement ne donne aucune indication sur la durée de ses opérations.

La difficulté d'aboutir au même stade de réaction entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac permet d'expliquer tous les désaccords existant d'un auteur à l'autre. Et l'on se rend compte que suivant les précautions prises et la patience de l'opérateur on doit aboutir à des produits plus ou moins aminés.

3. Action des amines organiques sur l'oxychlorure de phosphore.

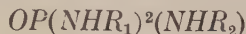
Puisque, comme nous l'avons remarqué, une grande divergence de vues règne en ce qui concerne la réaction entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac, il n'est pas sans intérêt de rappeler les résultats acquis au cours des études des réactions analogues entre l'oxychlorure de phosphore et les amines organiques. Il est remarquable en effet que tous les travaux sur cette dernière question soient concordants et conduisent à des conclusions simples et précises.

Ainsi, chaque fois que la base organique se trouve en quantité suffisante, il se forme des composés entièrement substitués du type $OP(NHR)^3$, tels par exemple l'anilide $OP(NHC^6H^5)^3$ signalé pour la première fois par SCHIFF [17] et obtenu depuis par d'autres auteurs [25, 26], et l'orthotoluidide orthophosphorique $OP(NHC^6H^4CH^3)^3$ (27). Ce sont des produits cristallisés à points de fusion bien définis, dont LEMOULT [28] a pu déterminer par combustion directe les chaleurs de formation.

Par contre, si la base est en quantité moindre, on obtient sans difficultés spéciales des composés du type $OPCl(NHR)^2$ [27] résultat confirmé par plusieurs chercheurs [26, 29].

En faisant réagir, non plus les amines, mais leurs chlorhydrates, on peut obtenir, par ailleurs, des produits bichlorés [30] tel que le chlorure $OPCl^2(NHC^6H^5)$.

Il est à remarquer que l'addition d'une nouvelle quantité d'amine à l'un des composés chlorés le transforme en un dérivé entièrement aminé [29] et que c'est ainsi que les combinaisons avec des radicaux organiques différents



ont été préparées. Quant à l'hydrolyse des composés chlorés $OPCl(NHR)_2$, elle conduit aux acides correspondants.

Evidemment, avant de généraliser et de chercher à transposer à l'étude de la réaction entre l'ammoniac et l'oxychlorure $OPCl^3$ les résultats acquis avec les amines organiques, je n'ai pas manqué de me faire à moi-même, l'objection qu'à *priori* on n'est pas certain que les modalités de la réaction soient identiques dans les deux cas. C'est alors que l'examen des séries analogues dérivées du pentachlorure de phosphore, sans constituer une démonstration absolue, vient détruire en partie ces scrupules et montrer qu'une telle spéculation est assez justifiée (1).

Comparant les modalités de la réaction de l'oxychlorure de phosphore avec l'ammoniac, d'une part, et les amines organiques d'autre part, on peut en déduire quelques conclusions. Ainsi, bien que MENTE pour des raisons théoriques ait nié l'existence des dérivés $OPCl^2(NH^2)$ et $OPCl(NH^2)_2$, il est possible que ce soit eux qui se forment comme premiers termes de l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore (2).

(1) En effet, on observe un parallélisme frappant entre les séries de composés dérivés par l'action, d'une part, de l'ammoniac et, d'autre part, des amines organiques sur le pentachlorure de phosphore. Ainsi, l'amine $P(NH^2)_2$ se décomposant déjà à 0° C par perte de deux molécules d'ammoniac [31] on ne connaît pas non plus des composés $P(NHR)_2$. Et l'on voit la raison pour laquelle la réaction entre le pentachlorure PCl^5 et une amine organique conduit aux composés, tels que $ClP(NH C^oH^s)_2$ [32], qu'il faut considérer comme des chlorhydrates du type $HCl.P(NR)(NHR)$ [33].

On sait par ailleurs que le pentachlorure de phosphore traité par le chlorure d'ammonium donne des chlorures de phosphonitrile (Cl^2PN)ⁿ. Si maintenant au lieu du chlorure d'ammonium on prend le chlorhydrate d'aniline, on obtient un composé $Cl^2P(NC^oH^s)$ très stable, sublimable [34], rappelant par ses propriétés les chlorures de phosphonitrile, dont il est le terme correspondant.

(2) A moins que tous les produits signalés comme répondant à ces formules

En effet, l'objection de MENTE—l'impossibilité pour les groupes amines de coexister avec le chlore à l'intérieur d'une molécule — ne résiste pas à la comparaison avec ce que l'on observe par ailleurs dans la série des dérivés phospho-azotés, exemple la chloramine de phosphonitrile $P^3N^3Cl^4(NH^2)^2$ [7].

Une réaction menée jusqu'au bout entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac devrait pouvoir conduire par contre à la triphosphamide de SCHIFF $OP(NH^2)^3$ ou à l'un des produits qui en dérive par perte d'ammoniac.

4. Action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore en solution.

Pour vérifier l'exactitude des prévisions faites au paragraphe précédent, j'ai cherché à isoler par action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore un dérivé entièrement aminé de ce dernier. J'y suis parvenu en dissolvant l'oxychlorure de phosphore dans un solvant organique inerte, ce qui présente le double avantage de modérer la violence de la réaction et d'empêcher la formation de croûtes solides capables d'entraver la marche de l'opération.

A. — ACTION DE L'AMMONIAC SUR UNE SOLUTION DILUÉE D'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

Mode opératoire. — L'oxychlorure de phosphore (4,957 g.) est dissous dans 300 cc. de tétrachlorure de carbone pur et anhydre qui se trouve dans une fiole Erlenmeyer refroidie par le mélange glace-sel. À travers cette solution on fait passer un courant rapide d'ammoniac sec.

Dans ces conditions on voit immédiatement se former un précipité blanc abondant. On sature la solution par l'ammoniac pendant deux heures.

Le mélange floconneux formé est essoré sur un Buchner (1)

ne correspondent qu'à des mélanges des composés plus aminés avec l'oxychlorure de phosphore échappant à la réaction grâce à la formation en surface des croûtes protectrices.

(1) L'opération n'est pas quantitative et il reste un peu de produit sur les parois de la fiole.

et lavé par du tétrachlorure de carbone. Pour se débarrasser des restes de ce dernier, on soumet le produit, mis dans un dessiccateur, au vide d'une trompe à eau pendant 24 heures. Pendant cette opération un flacon de garde à mercure empêche toute rentrée d'humidité et un barboteur rempli d'acide sulfurique titré permet de vérifier qu'il n'y a pas de perte d'ammoniac ou d'oxychlorure de phosphore.

Débarrassé du solvant le produit pèse 7,6 g. (calculé pour $OP(NH^2)^3 + 3 NH^4Cl$ et un rendement intégral : 8,2 g.) et se présente sous forme d'une poudre blanche sensible à l'humidité atmosphérique.

Analyse. — L'analyse faite par les procédés habituels (le phosphore à l'état de pyrophosphate de magnésium, l'azote par la méthode de Kjeldahl, le chlore dosé par l'intermédiaire du sulfocyanure de potassium) donne les résultats ci-dessous :

	Trouvé	Calculé pour $OP(NH^2)^3 + 3NH^4Cl$
Phosphore %.....	12,27 12,16	12,11
Azote %.....	30,80 30,77	32,28
Chlore %.....	40,96 40,97	41,61
Rapport $P : N : Cl$	1 : 5,59 : 2,94	1 : 6 : 3

On remarque que la teneur en azote trouvé est inférieure à celle que doit posséder le mélange d'une molécule de triphosphamide avec trois molécules de chlorure d'ammonium et que la différence dépasse l'erreur analytique possible. Ce déficit en azote peut être attribué, d'une part, à l'hydrolyse du produit inévitable au cours des manipulations et, d'autre part, peut-être à un début de polymérisation des molécules $OP(NH^2)^3$ avec perte d'ammoniac.

Il est certain, dans tous les cas, que l'ammonolyse a été totale et que tout le chlore se trouve à l'état de chlorure d'ammonium, ce que j'ai vérifié par deux voies indépendantes l'une de l'autre.

Etude tensimétrique. — J'ai fait appel d'abord à la méthode tensimétrique fondée sur la dissociation du chlorure ammo-

niacal $NH^4Cl.3NH^3$, qui à $0^\circ C$ possède une tension fixe de 1035 millimètres de mercure [35]. Il suffit de transformer à 0° et sous une pression supérieure tout le chlorure d'ammonium présent dans le produit en triammoniacate et de mesurer ensuite le volume d'ammoniac dégagé quand la pression est abaissée à 1035 millimètres.

Le bien fondé d'une telle méthode a été récemment mis en doute par G. SPACU [36] qui prétend que le composé $NH^4Cl.3NH^3$ n'existe pas à 0° , étant déjà décomposé à $-29^\circ C$. Pourtant en lisant le compte rendu de ses propres expériences, on ne trouve rien qui puisse autoriser de telles conclusions et la décomposition à $-29^\circ C$ du chlorure ammoniacal $NH^4Cl.3NH^3$ que G. SPACU et P. VOICHESCU [37] ont vu se faire sous une tension fixe de 136 millimètres de mercure n'implique nullement l'inexistence de ce composé à $0^\circ C$ sous une pression de 1035 millimètres.

Dans tous les cas j'ai vérifié qu'un chlorure d'ammonium commercial traité par l'ammoniac liquide donne ensuite une tension de décomposition fixe à 0° correspondant à l'ammoniacate en question (trouvé 2,92 molécules NH^3 par molécule NH^4Cl).

J'ai observé de plus que la réaction est bien réversible et qu'il y a fixation d'ammoniac si l'on fait passer un courant de celui-ci sous une pression de 1400 millimètres de mercure au-dessus de chlorure d'ammonium maintenu à $0^\circ C$ (1). L'ammoniac ainsi retenu est de nouveau intégralement libéré aussitôt que la pression est abaissée au-dessous de 1035 millimètres de mercure.

Par conséquent la méthode qui utilise la tension fixe du chlorure ammoniacal mérite notre entière confiance et ce sont tout simplement les conclusions de G. SPACU qui sont trop hâtives.

(1) Comme il s'agit d'une réaction entre un solide et un gaz, il est difficile de l'amener à être complète. En opérant sur un demi-gramme environ de chlorure d'ammonium mis en tas dans une ampoule, j'ai constaté la fixation de :

0,5	molécule NH^3 en	30 minutes
1,5	—	5 heures
2,84	—	18 heures.

En ce qui concerne le produit que j'étudiais, il résulte des mesures que tout le chlore se trouve bien à l'état de chlorure d'ammonium. Ainsi, en le soumettant pendant deux jours à l'action de l'ammoniac à 0°C sous une pression de 1400 millimètres de mercure et mesurant ensuite le volume d'ammoniac engendré par décomposition de l'ammoniacate $NH^4Cl.3NH^3$ j'ai trouvé 2,82 molécules NH^4Cl par molécule d'oxychlorure de phosphore mis en œuvre au départ.

Epuisement par l'ammoniac liquide du mélange de l'amine $OP(NH^2)^3$ et du chlorure d'ammonium. — Il est possible de séparer l'amine $OP(NH^2)^3$ du chlorure d'ammonium en dissolvant ce dernier par l'ammoniac liquide dans lequel l'amine est insoluble. L'appareillage assez complexe qui est nécessaire pour une telle opération a été décrit en détail par H. MOUREU et P. ROCQUET [5] et je renvoie à leur mémoire pour tout ce qui concerne la technique employée.

Par ce procédé j'ai pu enlever au mélange traité tout son chlorure d'ammonium (trouvé dans le produit obtenu 1 % de chlore), confirmant ainsi les résultats de l'étude tensimétrique.

La très grande sensibilité envers l'humidité atmosphérique de l'amine pure obtenue rend difficile son étude. En peu de minutes, elle se transforme à l'air en un liquide avec dégagement d'une forte odeur d'ammoniac. Elle est instantanément soluble dans l'eau, ce qui la différencie de la triphosphamide décrite par SCHIFF, qui était insoluble. Nous avons donc affaire à une amine répondant sensiblement à la formule $OP(NH^2)^3$ monomère ou polymérisée, mais autre que le composé de SCHIFF.

Action de l'eau sur l'amine $OP(NH^2)^3$. — La dissolution dans l'eau de l'amine ainsi isolée est alcaline au rouge de méthyle. En solution alcaline ou rendue neutre on n'observe pas les réactions de l'acide phosphorique, qui n'apparaissent que si l'on acidifie la solution.

Si l'on déplace l'azote par la soude concentrée bouillante, on constate que celui-ci ne part pas entièrement à l'état d'ammoniac et qu'il en reste une partie liée au phosphore, ce qui prouve l'existence en solution d'un composé phospho-

azoté, dont l'étude m'a semblé sortir du cadre que je me suis fixé ici.

B. — ACTION DE L'AMMONIAC SUR UNE SOLUTION CONCENTRÉE
D'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE.

Pour essayer de rendre compte du mécanisme de la réaction entre l'ammoniac et l'oxychlorure de phosphore, je l'ai étudiée en diminuant la quantité du solvant utilisé, ce qui permet de mettre en évidence la facilité avec laquelle une partie d'oxychlorure de phosphore peut échapper à l'action de l'ammoniac.

Mode opératoire. — L'oxychlorure de phosphore (24, 174 g.) est dissous dans 200 cc. de benzène anhydre. A travers cette solution (qui est environ 10 fois plus riche en oxychlorure que ne l'était la solution dans le tétrachlorure de carbone) et en refroidissant par une circulation d'eau la fiole qui la contient, on fait passer un courant d'ammoniac.

Il se précipite une substance blanche et au bout de peu de temps le contenu de la fiole est transformé en une masse épaisse. J'ai fait durer la saturation par l'ammoniac pendant dix-huit heures.

Le produit est essoré et lavé par un peu de benzène. Les restes de ce dernier sont chassés ensuite en soumettant le produit à l'action du vide.

Le benzène filtré renferme encore une certaine quantité d'oxychlorure de phosphore et aucun produit azoté. En dosant le chlore et le phosphore on trouve qu'il y a 3,353 g. d'oxychlorure ayant échappé à la réaction, malgré la présence du solvant brassé par le courant d'ammoniac.

Rendement. — Le produit recueilli pèse 26,527 g.

Analyse. — On trouve : phosphore % : 13, 12, 13,00 ; azote % : 28, 59, 28, 97 ; chlore % : 43,70, 43,77. Rapport $P : N : Cl = 1 : 4,91 : 2,96$.

C'est donc un produit fortement aminé que l'on obtient et cela malgré la présence de l'oxychlorure de phosphore libre.

Etude tensimétrique. — Pour déterminer l'état dans lequel se trouve le chlore dans ce mélange, j'ai eu encore recours à la méthode tensimétrique qui utilise la décomposition de l'ammoniacate $NH^4Cl.3NH^3$. Cette étude permet de déceler 2,5 molécules de chlorure d'ammonium sur les trois molécules que pourrait renfermer un mélange répondant à la composition globale $OPCl^3 + 5NH^3$. On est donc en présence d'un mélange de chlorure d'ammonium avec un dérivé aminé d'oxychlorure de phosphore qui est soit partiellement chloré, soit capable de donner un chlorhydrate (1).

Action de l'eau. — L'action de l'eau sur ce mélange donne une solution acide (environ une demi-acidité par molécule $OPCl^3$ initiale) montrant les réactions caractéristiques de l'acide phosphorique (précipité blanc volumineux avec le chlorure de baryum, un précipité cristallin avec la mixture magnésienne, quant au réactif molybdique, il fournit, si l'on opère du moins en solution concentrée, un précipité blanc se transformant lentement à froid et rapidement à chaud, en un précipité jaune abondant caractéristique de l'acide phosphorique).

Si l'on prend la précaution d'hydrolyser non pas par de l'eau pure, mais par une solution alcaline, on constate qu'il se forme alors un composé phospho-azoté stable en milieu neutre et alcalin.

Conclusion. — Les résultats de l'étude en présence de solvants inertes, de l'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore concordent entièrement avec les prévisions faites en se basant sur les modalités de la réaction entre les amines organiques et l'oxychlorure de phosphore. Il est non seulement possible d'isoler, en opérant en solution diluée, un dérivé entièrement aminé $OP(NH^2)^3$ de l'oxychlorure de phosphore, mais aussi de rendre compte des stades intermédiaires de la réaction et de confirmer l'existence des composés partiellement chlorés. La teneur en chlore de ces dérivés

(1) L'épuisement par de l'ammoniac liquide permet, lui, d'enlever au produit la totalité du chlore présent et conduit à l'amine hygroscopique pure.

semble d'ailleurs, comme nous le verrons plus loin, dépendre du mode opératoire et leur composition peut varier entre celle de l'amine $OP(NH^2)^3$ et du chlorure $OPCl(NH^2)^2$.

La présence du solvant qu'on est obligé de séparer du produit de la réaction complique par contre l'obtention de l'oxyde de phosphonitrile pur. C'est la raison pour laquelle j'ai tenté une dernière fois de réaliser en l'absence de tout solvant la réaction complète entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac.

5. Action de l'oxychlorure de phosphore liquide sur l'ammoniac liquide.

Une telle opération apparaissait comme ayant le plus de chances de conduire à une réaction complète, malheureusement la technique qu'elle exige est assez laborieuse.

L'appareil utilisé est représenté ci-contre, figure I. Dans

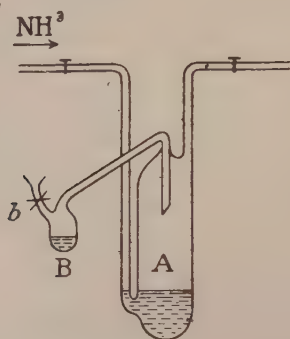


FIG. 1.

l'ampoule *B* on introduit par l'entonnoir un à deux grammes d'oxychlorure de phosphore, puis on scelle en *b*. On refroidit au moyen d'un mélange neige carbonique-acétone la partie *A* de l'appareil et on y condense de l'ammoniac liquide. L'appareil est protégé par des séries de tubes desséchants contenant de l'amidure de sodium.

Quand il y a une bonne quantité (de l'ordre de 100 cc.) d'ammoniac condensé, on distille doucement l'oxychlorure de phosphore en chauffant l'ampoule *B*, la partie *A* restant plongée dans le mélange réfrigérant. Le courant d'ammoniac

est interrompu et avantageusement remplacé par un très lent courant d'azote sec.

L'oxychlorure tombe directement en gouttes liquides dans l'ammoniac. La réaction est brutale, elle demande à être conduite lentement et donne l'impression d'être complète. On obtient une masse blanche insoluble dans l'ammoniac liquide.

Il est ici difficile d'appliquer la technique qui consiste à séparer le produit du chlorure d'ammonium formé en épuisant le mélange solide obtenu par l'ammoniac liquide. La complication de l'appareil nécessaire est, en effet, peu compatible avec le mode opératoire adopté et, d'autre part, il faut éviter les transvasements, car les composés obtenus sont très sensibles à l'action de l'humidité. Je me suis adressé alors une fois de plus à l'étude tensimétrique.

Etude tensimétrique. — Il est possible, comme nous l'avons vu page 19, de connaître le nombre d'atomes de chlore substitués dans la molécule $OPCl^3$ en mesurant, après que l'ammoniac en excès a disparu, le volume d'ammoniac dégagé à 0° par la dissociation du chlorure NH^4Cl . $3NH^3$. Les mesures entreprises avec l'appareil à dissociation ordinaire couplé avec une chute à mercure indiquent la présence d'environ deux molécules de chlorure d'ammonium par molécule $OPCl^3$ mise en œuvre. Ce résultat élimine de la liste des produits de réaction possibles le chlorure $OPCl^2NH^2$ de GLASSTONE et le composé $(OPCl^2)^2NH$ de MENTE.

Malheureusement la violence de la réaction entre l'oxychlorure de phosphore et l'ammoniac est telle qu'une grande partie des produits formés se trouve dans le haut de l'ampoule et même projetée dans le tube qui lui fait suite, échappant ainsi partiellement à toute étude tensimétrique qui de la sorte ne permet pas de conclusions plus précises.

Décomposition thermique. — L'étude tensimétrique a permis de déterminer que deux atomes de chlore au moins sur les trois existant dans la molécule $OPCl^3$ ont été remplacés par des groupes amines. L'examen de la décomposition des produits de la réaction sous l'action conjuguée de la température élevée et de la pression réduite, permet, lui, de compléter nos

connaissances et d'affirmer que l'on n'est pas arrivé par cette nouvelle voie à substituer le dernier atome de chlore.

En effet, continuons, une fois le chlorure d'ammonium ammoniacal dissocié, à éliminer de l'ammoniac au moyen de la chute à mercure. On constate alors qu'après chaque prélèvement la pression dans l'appareil remonte de nouveau sans atteindre pourtant la pression initiale, même au bout de plusieurs heures. Cette décomposition qui se fait ainsi sans tension fixe s'accélère quand on élève progressivement la température de l'ampoule en la chauffant dans un four électrique.

L'ammoniac se dégage jusqu'aux environs de 300° C température à laquelle il est remplacé par de l'acide chlorhydrique. L'apparition de ce dernier, en quantité peu importante d'ailleurs (de l'ordre de 1/10 de molécule HCl par molécule $OPCl^3$ traitée), montre que je n'ai pas réussi à préparer par cette voie l'amine $OP(NH^2)^3$ et que le produit est encore partiellement chloré, sans qu'il me soit possible de préciser sa formule exacte.

Il est probable que l'ammoniac continue à se dégager en même temps que l'acide chlorhydrique, seulement il réagit avec une partie de ce dernier et donne du chlorure d'ammonium qui se dépose dans les parties froides de l'appareil. On ignore l'importance quantitative du phénomène, car à cette température et sous pression réduite le chlorure d'ammonium formé au cours de l'ammonolyse distille également.

En élevant encore davantage la température et la portant vers 500-525°C, on recueille finalement de nouveau de l'ammoniac. La mesure des volumes d'acide chlorhydrique et d'ammoniac ne permet aucune conclusion en ce qui concerne leurs quantités respectives, le dégagement simultané de ces gaz brouillant complètement les données de l'expérience.

Produits de décomposition et rendement. — Dans l'ampoule reste une poudre blanche agglomérée qui est l'oxyde de phosphonitrile pur, obtenu à partir de l'oxychlorure $OPCl^3$ avec un rendement dépassant 90 %.

Tout le chlore, à l'exception de la faible quantité dégagée à l'état d'acide chlorhydrique, est retrouvé sous forme de

chlorure d'ammonium. Les produits auxquels on aboutit sont donc tous les deux parfaitement définis.

Discussion des résultats. — Le dégagement simultané d'acide chlorhydrique et d'ammoniac ne permet pas de définir la formule exacte qu'il faut attribuer au produit initial de la réaction, qui doit être considéré comme le mélange d'environ deux molécules de chlorure d'ammonium avec une molécule de composé chloro-aminé. L'expérience démontre simplement qu'il est possible d'obtenir de l'oxyde de phosphonitrile pur à partir des dérivés partiellement substitués de l'oxychlorure de phosphore, le dégagement d'acide chlorhydrique ne compromettant nullement la réussite de l'opération.

On est tenté de supposer que le composé chloro-aminé en question peut être identifié avec celui qui existe dans le mélange obtenu page 22 par action de l'ammoniac sur l'oxychlorure de phosphore en solution moyennement concentrée. Pour le vérifier, j'ai soumis ce dernier produit à l'action de la chaleur.

On part, de 1,4408 g. de mélange ayant la composition globale $OPCl^3 + 5NH^3$, analysé page 22. La perte d'ammoniac commence dès $30^\circ C$ et s'accélère si l'on élève la température. J'ai chauffé par bonds successifs de 50° en 50° , en recueillant à chaque température tout l'ammoniac capable de se dégager. Je n'ai pu obtenir aucun palier et à chaque élévation de température la décomposition progressait sans qu'il y ait une discontinuité quelconque. La température maxima atteinte a été $325^\circ C$.

Dès 250° on observe un début de distillation du chlorure d'ammonium vers les parties froides de l'appareil. Après refroidissement on en trouve 0,9415 g. (calculé 0,949 g. en supposant que la totalité du chlore passe à l'état de chlorure NH^4Cl).

Quant aux gaz recueillis, ils sont formés exclusivement par de l'ammoniac, dont le volume ramené à $0^\circ C$ et 760 mm. de mercure est égal à $165,4\text{ cm}^3$ (calculé $139,6\text{ cm}^3$ en supposant qu'une molécule NH^3 est dégagée par un équivalent $OPCl^3 + 5NH^3$).

La partie non volatile du produit est un oxyde de phospho-

nitrile blanc, qui pèse 0,3974 g. (calculé 0,378 g.). L'analyse de cet échantillon (Trouvé : N % : 15,96 et 16,00 ; P % : 47,0 ; Cl % : traces $\approx$ 0,1 — Calculé pour (OPN)ⁿ : N % : 22,8 ; P % : 50,8) montre que c'est un oxyde de phosphonitrile partiellement oxydé, ce qui s'explique par les expositions multiples à l'action de l'humidité du produit de départ.

L'absence de tout dégagement d'acide chlorhydrique montre la différence entre le composé obtenu par action d'oxychlorure de phosphore liquide sur l'ammoniac liquide et celui qui a été préparé en solution dans le benzène, ce dernier apparaissant comme étant plus aminé.

Dans tous les cas la décomposition thermique donne toujours comme terme final l'oxyde de phosphonitrile. Seuls les produits dégagés au cours de la transformation varient et sont soit l'ammoniac, soit l'acide chlorhydrique, soit encore le chlorure d'ammonium.

Ainsi, pour préparer l'oxyde de phosphonitrile, dont l'étude constitue le but que je me suis fixé, je n'ai pas à me préoccuper de savoir si la réaction entre l'oxychlorure et l'ammoniac a été complète ou non. Le rendement de l'opération ne dépend pas de la nature des termes aminés intermédiaires et dans aucun cas il ne se produit de perte de phosphore. La pureté du produit obtenu n'est fonction que des précautions prises pour le préserver au cours de sa préparation de l'humidité atmosphérique. Cet état de choses me permet d'utiliser un mode opératoire simple, objet du chapitre suivant.



CHAPITRE II

Préparation, analyse et propriétés de l'oxyde de phosphonitrile.

J'ai déjà décrit dans le chapitre précédent la préparation de l'oxyde de phosphonitrile à partir de l'oxychlorure de phosphore; le rendement obtenu était très satisfaisant, mais le procédé trop laborieux pour permettre de préparer ainsi des quantités assez importantes nécessitées par l'étude chimique et thermochimique. C'est la raison pour laquelle j'ai cherché à mettre au point un autre mode opératoire plus simple et plus commode. J'y suis parvenu et j'ai réussi à trouver la méthode ci-dessous.

Appareillage. — L'appareil consiste essentiellement en une série de tubes desséchants destinés à enlever à l'ammoniac

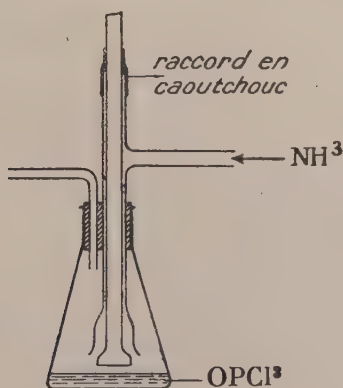


FIG. 2.

toute trace d'humidité et en une fiole Erlenmeyer d'un litre de contenance, reproduite sur la figure 2, fermée par un bouchon en liège percé de deux trous à travers lesquels plongent

les deux tubes d'arrivée et de sortie des gaz. Le tube d'arrivée des gaz est élargi à sa base et muni intérieurement d'un agitateur couissant à travers un raccord étanche en caoutchouc, ce qui permet de remédier à l'obstruction fréquente au cours de la réaction. Aucune rentrée d'humidité extérieure n'est à craindre car, grâce à un flacon de garde à mercure, l'ensemble de l'appareil est maintenu en surpression par rapport à la pression atmosphérique. Un manomètre ouvert à mercure assure la sécurité en amont de la fiole à réaction qui est refroidie par un bain de glace fondante.

Mode opératoire. — Dans ces conditions on peut traiter 100 g. environ d'oxychlorure de phosphore en une seule opération. Au début le courant d'ammoniac provoque une très vive réaction qui demande à être modérée au moyen du mélange eau-glace. Ensuite, au contraire, l'action devient de plus en plus lente à cause de la formation de croûtes très solides, difficiles à casser au moyen de l'agitateur en verre pourtant très épais et robuste.

On enlève alors le mélange réfrigérant et même au contraire, on chauffe l'appareil dans un bain d'huile en élevant progressivement la température vers 110° C. Au cours de ces manipulations un soin vigilant doit être apporté à ce qu'il ne se crée pas dans la fiole une atmosphère d'oxychlorure de phosphore. Autrement, ce dernier peut produire par mélange brutal avec l'ammoniac de véritables explosions. De même, chaque fois qu'on voit la réaction s'emballer, on doit intervenir et refroidir par l'eau.

Quand la réaction est jugée complète, ou à peu près, on chauffe la fiole vers 150-200° C, sans interrompre le courant d'ammoniac, qui doit être toujours en excès, afin de chasser toute trace d'oxychlorure $OPCl^3$ (point d'ébullition 110° C) et transformer le produit en un composé moins sensible à l'humidité atmosphérique.

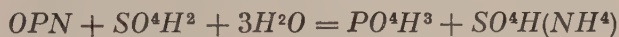
Après refroidissement, le solide formé est extrait rapidement et mis dans des tubes en pyrex fermés à un bout. Ces tubes sont réunis successivement au moyen d'un joint golazé à une chute à mercure et chauffés sous vide vers 500° C dans un four électrique. La plus grande partie du chlorure d'ammonium

est ainsi éliminée par sublimation vers les parties froides de l'appareil.

Pour achever de chasser le chlorure d'ammonium et décomposer les dernières traces de produits aminés intermédiaires, l'oxyde de phosphonitrile obtenu est mis dans des nacelles en porcelaine chauffées sous vide à l'intérieur d'un tube en porcelaine verni et étanche aux gaz. La décomposition des dérivés aminés est très rapide si cette dernière opération est effectuée à 900° C. La dissociation à cette température d'une partie de l'oxyde de phosphonitrile lui-même ne présente aucun inconvénient étant sans action sur la composition de la fraction restant dans la nacelle. Nous verrons, en effet, plus loin qu'elle donne uniquement des produits volatils.

Rendement. — Le rendement en oxyde de phosphonitrile obtenu dépasse facilement 90 % du rendement théorique.

Analyse. — Comme au cours des analyses des autres composés phosphonitrilés, je n'ai rencontré aucune difficulté pour doser les constituants de cette substance. La mise en solution ne demande que quelques minutes et se fait très facilement par l'acide sulfurique concentré chauffé à l'ébullition. La réaction a lieu suivant l'équation :



Dans la solution obtenue le phosphore est dosé pondéralement à l'état de pyrophosphate de magnésium et l'azote par la méthode de KJELDAHL.

Des échantillons traités de manières différentes, aussi bien ceux préparés par le procédé rapide (III) que ceux que j'ai obtenus comme résultat de la pyrogénéation des composés formés au cours de la réaction entre l'ammoniac et l'oxychlorure de phosphore liquides (I et II) ont été soumis à l'analyse.

	Calculé pour <i>OPN</i>	Trouvé			
		Produit préparé à 500°C	Produits préparés à 900° C		
		I		III	
Phosphore %	50,8	50,6	50,6	52,6	52,7
Azote %	22,8	21,4	21,1	23,0	23,0

L'absence de chlore dans le produit a été vérifiée et, d'autre part, les écarts que je constatais dans les teneurs en phosphore et en azote ne peuvent s'expliquer par des fautes expérimentales, dépassant de beaucoup les erreurs trouvées au cours des analyses des substances définies contenant le phosphore et l'azote, tels, par exemple, les phosphates d'ammonium. Comme nous le verrons page 56 c'est à l'état de polymérisation élevée qu'il faut attribuer la propriété d'avoir une composition légèrement variable que possède l'oxyde de phosphonitrile, comme d'ailleurs tous les composés très polymérisés du radical phosphonitrile.

Propriétés de l'oxyde de phosphonitrile.

Propriétés physiques. — L'oxyde de phosphonitrile est une poudre blanche amorphe. L'étude n'a pu révéler de structure cristalline quelconque et je n'ai pas obtenu de diagramme au moyen de rayons X, même pas d'anneaux de diffraction tels qu'on les observe chez les liquides.

Il n'existe pas de solvants capables de le dissoudre, tous les solvants usuels ont été essayés. Il n'est pas volatil et chauffé à l'abri de l'air, il est infusible. Cette dernière propriété, constamment vérifiée, aussi élevée que soit la température atteinte, prouve que le produit fusible de GLADSTONE [18] était très impur, probablement à cause de la formation des acides phosphoriques durant sa préparation par action de l'humidité atmosphérique, contre laquelle cet auteur semble s'être mal protégé.

Les propriétés physiques de l'oxyde de phosphonitrile font admettre pour lui une formule polymère $(OPN)_n$.

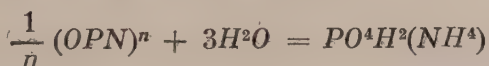
Densité. — La densité de cette poudre par rapport à l'eau à 0°C est égale à 2,0. Pour la mesurer, j'ai pris le maximum de précautions possibles pour éviter le remplacement imparfait de l'air par l'eau au cours de l'immersion. Ainsi, ayant acquis par ailleurs la certitude que mon produit n'est pas attaqué par l'eau bouillante, j'ai porté à l'ébullition l'eau du pèse-liquide dans lequel était plongé le produit, ce qui a permis de chasser la plupart des bulles d'air accrochées au solide.

Quant à la densité apparente, elle est très faible et l'oxyde de phosphonitrilé est une poudre très volumineuse. Au cours de l'étude thermochimique, exposée dans la deuxième partie de ce travail, j'ai été conduit à pastiller cette substance, mais même en comprimant le plus possible avec un pastilleur ordinaire de laboratoire, je n'ai jamais dépassé une densité apparente égale à 1.

Action de l'oxygène. — Les pastilles ainsi préparées se sont révélées peu combustibles. Ainsi, allumées par contact avec un fil rougi, elles ne brûlaient que partiellement même dans l'oxygène comprimé sous 35 kilogrammes de pression, ce qui m'a obligé à recourir, au cours des mesures de la chaleur de formation, à un combustible auxiliaire (1).

Action du chlore. — L'intérêt des résultats fournis par l'étude des modalités de cette réaction justifie son exposé dans un chapitre spécial.

Action de l'eau. — L'eau n'attaque pas à froid l'oxyde de phosphonitrilé. En tube scellé à 175°C l'hydrolyse demande encore quelques heures, elle se fait suivant la réaction.



Le phosphate d'ammonium obtenu est caractérisé par ses propriétés chimiques d'abord : précipité jaune avec le nitrate

(1) Cette stabilité relative envers l'oxygène pouvait laisser espérer une synthèse directe par oxydation modérée du paranitrure $(PN)^n$. Ce dernier brûle dans l'air dès qu'il est porté à 600° C environ, mais la combustion qui se fait avec flamme est trop brutale ; elle conduit à la formation de l'anhydride phosphorique et il n'a pas été possible de préparer de l'oxyde de phosphonitrilé par cette voie.

d'argent, blanc avec le chlorure de baryum, précipité cristallisé avec la mixture magnésienne et précipité jaune avec le molybdate d'ammonium (1). Il est ensuite identifié comme phosphate monoammonique au moyen de son spectre de rayons X. En effet, le spectre de poudre obtenu avec le produit résultant de l'hydrolyse de l'oxyde de phosphonitrile s'identifie raie par raie avec le spectre de ce phosphate.

En hydrolysant l'oxyde de phosphonitrile on pouvait s'attendre à la formation des acides métaphosphimiques par fixation d'une molécule d'eau suivant la réaction.



Les acides métaphosphimiques, étudiés dernièrement par A. MARIE DE FICQUELMONT [7], sont en effet des composés parfaitement stables dans les conditions ordinaires. Leur absence et le fait expérimental qu'on ne recueille que du phosphate méritaient d'être expliqués.

J'ai soumis alors à l'action de l'eau à 150° C l'acide tétramétaphosphimique, qui est le plus stable parmi les différents polymères que l'on connaît, et j'ai constaté que sa transformation en phosphate d'ammonium dans ces conditions est totale et très rapide suivant la réaction.



Ainsi, même si les acides métaphosphimiques prennent naissance à partir de l'oxyde de phosphonitrile, ce qui est vraisemblable, il est impossible de les isoler à la température à laquelle on est obligé d'opérer.

Décomposition thermique de l'oxyde de phosphonitrile.

L'examen des propriétés physiques de l'oxyde de phosphonitrile a montré que cette substance possède exactement les mêmes caractéristiques que les autres composés du radical phosphonitrile par exemple les nitrures, dont l'étude a été

(1) J'ajoute que la solution résultant de l'hydrolyse n'est pas réductrice, la preuve en ayant été faite par la méthode décrite précédemment [11].

développée précédemment par H. MOUREU, P. ROCQUET et moi-même.

Il était intéressant, dans ces conditions, de rechercher quels pouvaient être les produits de sa décomposition par l'action de la chaleur et voir si la présence du groupement *PN* dans la molécule ne se manifesterait pas d'une manière quelconque.

Pour étudier cette décomposition, je me suis servi d'un appareil très simple. Il est constitué par un tube en silice transparente placé dans un four électrique et fermé par des capuchons en pyrex golazés dont l'un est réuni à une chute à mercure qui permet de faire le vide préliminaire et de recueillir les gaz dégagés par la réaction. L'imperméabilité de l'ensemble (fig. 3) a été vérifiée à plusieurs reprises. L'oxyde

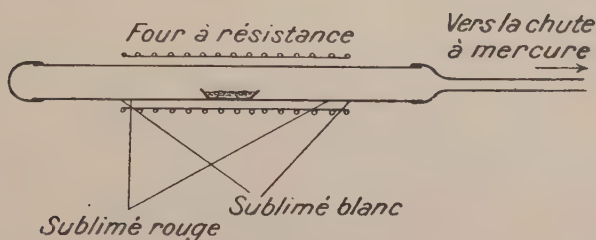


FIG. 3.

de phosphonitrile (0,5 g.) mis dans une nacelle est introduit dans le tube où, après fermeture, un vide de l'ordre de un centième de millimètre de mercure est établi.

Chauffé sous cette pression réduite l'oxyde de phosphonitrile reste stable jusque vers 750°C environ, au-dessus s'observe une lente dissociation révélée par un dégagement d'azote et par la formation de sublimés, sans qu'il y ait fusion du produit. La portion non dissociée conserve la composition et l'aspect initiaux et même aux environs de 1.000° C, il faut encore plusieurs heures pour la détruire.

Les produits de décomposition sont, d'une part, de l'azote (la moitié environ de l'azote présent dans le produit) et, d'autre part, deux sublimés solides chevauchant en partie l'un sur l'autre.

Le sublimé le plus volatil est hygroscopique et soluble dans l'eau. La solution montre les réactions de l'acide phos-

phorique, elle n'est pas réductrice (la preuve a été faite quantitativement au moyen du permanganate de potassium suivant la méthode décrite par Zivy [38]. Le sublimé est donc constitué par de l'anhydride phosphorique (calculé : 1,64 millimolécules ; trouvé 0,8 millimolécule).

Le sublimé condensé dans la région plus chaude de l'appareil est rouge, vitreux, insoluble dans l'eau, adhérent aux parois d'où il a dû être gratté (j'ai obtenu ainsi par opération 0,1 gr. environ de cette substance). Ce composé est soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud avec dégagement d'anhydride sulfureux, chauffé dans un courant de chlore il donne le chlorure de phosphonitrile (Cl^2PN)³, caractérisé par son point de fusion et sa forme cristalline. Ces propriétés sont celles du paranitrure de phosphore (PN)ⁿ, l'analyse montre toutefois que le nitrure ainsi obtenu présente un déficit en azote, variable d'ailleurs d'une expérience à l'autre.

	Calculé pour (PN) ⁿ	Trouvé		
		Echantillon I		Echantillon II
Phosphore %.....	68,9	68,33	68,22	63,7 (1)
Azote %.....	31,1	24,63	24,65	21,9 (1)

On voit que si les différences entre deux analyses d'un même échantillon sont minimes, elles sont énormes d'un produit à l'autre.

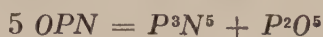
Ces nitrures de phosphore à forte teneur en oxygène se forment très probablement par réaction des vapeurs de l'anhydride phosphorique sur les vapeurs phosphonitrilées, ce qui explique la teneur variable en éléments des échantillons obtenus. Ce qui est remarquable, c'est le fait que ces produits n'ont pas les propriétés d'un mélange de paranitrure de phosphore pur et d'anhydride phosphorique et qu'il est impossible de modifier la composition chimique en soumettant, par exemple, une partie aliquote à l'action prolongée de l'eau.

Ces substances ont d'ailleurs l'aspect physique homogène et

(1) Moyenne de deux analyses, différant d'environ 0,05 %.

comme nous l'avons vu les propriétés d'un paranitrure de phosphore pur, bien qu'un quart environ des atomes d'azote ait été remplacé par des atomes d'oxygène. Ce fait est tellement curieux qu'avant de l'interpréter il m'a semblé préférable d'apporter d'autres preuves, ce qui sera l'objet du quatrième chapitre de ce travail.

En s'appuyant sur les résultats précédents, les modalités de la décomposition de l'oxyde de phosphonitrile peuvent être interprétées par la réaction primaire



analogue à la transformation thermique du sulfure de phosphonitrile [39] qui, à température plus basse, donne effectivement du pentanitrure de phosphore.



Mais la dissociation de l'oxyde de phosphonitrile se faisant à une température élevée, à laquelle le pentanitrure de phosphore n'est pas stable lui-même, on verra celui-ci se décomposer à son tour suivant la transformation connue



La quantité d'azote que l'on recueille à l'état libre est en accord satisfaisant avec l'équation précédente (obtenu 2,05 millimolécules au lieu de 1,64), l'excès d'azote provenant de la réaction partielle du paranitrure de phosphore avec l'anhydride phosphorique.



CHAPITRE III

Une réaction caractéristique des composés du radical phosphonitrile : l'action du chlore.

J'ai déjà signalé avec H. MOUREU [12], que les molécules PN ont la propriété de fixer le chlore en donnant naissance aux chlorures de phosphonitrile. Puisque la décomposition de l'oxyde de phosphonitrile met en liberté ces mêmes molécules PN , il devenait intéressant de soumettre cette substance à l'action du chlore et comparer cette réaction à celles des autres composés phosphonitrilés.

J'étudierai successivement dans ce chapitre, l'action du chlore sur le pentanitrure de phosphore, le paranitrure de phosphore, le pernitride de phosphore, la phosphonitrilamide de magnésium et l'oxyde de phosphonitrile.

Pentanitrure de phosphore (P^3N^5)ⁿ.

On sait [40] que le pentanitrure de phosphore brûle quand on le chauffe dans un courant de chlore, mais les produits de la combustion n'ont jamais été caractérisés et il était logique, à première vue, de s'attendre à la formation du pentachlorure de phosphore avec libération d'azote. Mes expériences montrent qu'il n'en est pas ainsi.

Le pentanitrure de phosphore dont j'avais besoin a été préparé par action de l'ammoniac liquide sur le chlorure de phosphonitrile suivie de la décomposition thermique des produits intermédiaires formés. Cette décomposition a lieu suivant la suite des réactions ci-dessous [5]:



J'ai mis au point une méthode de préparation standardisée qui peut être subdivisée en deux étapes : d'abord préparation du phospham ($NHPN$)^a et ensuite dissociation en pentanitrure de phosphore.

PRÉPARATION DU PHOSPHAM.

Le chlorure de phosphonitrile employé est très pur et constitué en majeure partie par du trimère (1). Une dizaine de grammes de ce chlorure sont introduits dans l'appareil en verre Pyrex représenté ci-contre (fig. 4) et l'entonnoir A enlevé par soudure en a. Alors le ballon B est mis dans un vase Dewar

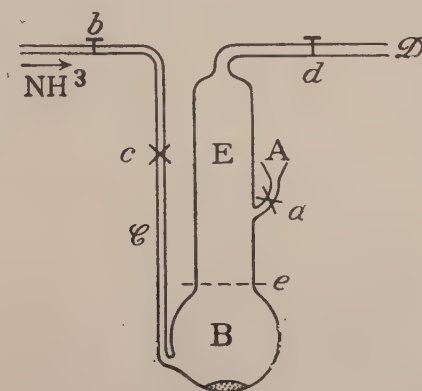


FIG. 4.

contenant le mélange neige carbonique-acétone et un courant assez rapide d'ammoniac sec envoyé par le tube C. Les dernières traces d'humidité sont retenues en faisant circuler le gaz à travers des tubes remplis d'amidure de sodium. A noter que le courant doit être assez rapide pour ne pas boucher le tube C par de l'ammoniac solidifié.

L'ammoniac liquide est condensé jusqu'à ce qu'il remplisse à moitié le ballon (la contenance du ballon est d'environ 300 cc.). La condensation est alors interrompue et le vase Dewar enlevé.

(1) Il est préparé au laboratoire à partir du pentachlorure de phosphore par l'action du chlorure d'ammonium. La purification du chlorure de phosphonitrile brut ainsi obtenu et sa séparation en polymères différents était faite par deux sublimations successives sous une pression de l'ordre d'une fraction de millimètre de mercure.

L'ébullition d'ammoniac, surveillée pour qu'elle ne soit pas trop violente, doit provoquer le détachement des parois des dernières parcelles de chlorure qui autrement risqueraient de ne pas réagir. Il faut que la totalité de la masse, qui est formée par l'amine $((\text{NH}_2)_2\text{PN})^n$, soit finement divisée et flotte dans l'ammoniac.

Aussitôt ce résultat atteint, on laisse ce dernier s'évaporer complètement et se dégager par le tube D, suivi évidemment d'un flacon de garde à mercure qui empêche tout retour d'humidité au cours des opérations. Par une soudure en c on enlève ensuite le tube C et l'on chauffe le ballon B dans un bain d'huile vers 150°C jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac qui en résulte soit considérablement ralenti.

Le robinet d étant alors fermé, l'ensemble de l'appareil est transporté dans un four électrique vertical et réuni à une chute à mercure. A l'aide de cette dernière le vide est établi d'abord à l'aval du robinet d et ensuite, en ouvrant celui-ci, dans l'appareil lui-même. La température du four, portée progressivement en quelques heures à 500°C , est maintenue constante par un régulateur de température. Deux-trois jours sont nécessaires pour transformer le produit de la réaction entre le chlorure de phosphonitrile et l'ammoniac en phospham $(\text{PN}_2\text{H})^n$ et éliminer par sublimation le chlorure d'ammonium, qu'on retrouve condensé dans le large tube E. Quand il ne se dégage plus que de très faibles quantités d'ammoniac, on laisse l'appareil se refroidir, on rétablit la pression atmosphérique et l'on coupe en e le tube E. Le rendement en phospham est intégral.

PRÉPARATION DU PENTANITRURE DE PHOSPHORE.

Le phospham est mis par quantités de deux à cinq grammes dans des nacelles que l'on introduit dans des tubes en porcelaine vernis intérieurement et pouvant être chauffés par des fours à résistance. Il ne faut pas trop remplir les nacelles car au chauffage le produit gonfle considérablement. Pour transformer le phospham en pentanitrure de phosphore, on porte le tube vers 800°C en faisant un bon vide à l'intérieur des tubes en porcelaine toujours au moyen d'une chute à mercure.

Dans ces conditions il se forme déjà simultanément du paranitrure de phosphore ce qui diminue le rendement en pentanitrure, qui varie d'une opération à l'autre de 60 à 90 % du rendement théorique.

Quand dans les gaz éliminés par la chute et recueillis dans une éprouvette renversée remplie de mercure il n'y a plus d'ammoniac en quantité mesurable, on interrompt la dissociation. Après refroidissement, le pentanitrure de phosphore obtenu est mis en tubes scellés plutôt par excès de précaution que par nécessité, car c'est un produit stable à l'air.

Le pentanitrure de phosphore préparé suivant cette méthode est une poudre absolument blanche, dont j'ai mesuré la densité par deux déterminations indépendantes, l'une faite dans le toluène anhydre, l'autre directement dans l'eau. Les deux mesures concordent et donnent une densité par rapport à l'eau à zéro degré égale à 2,3. STOCK et GRÜNEBERG [41] ont signalé pour le pentanitrure préparé à partir du pentasulfure de phosphore une valeur légèrement différente : 2,51.

L'analyse m'a donné : $P : 57,6 \%$; $N : 42,0 \%$. Calculé pour P^3N^5 : $P : 57,06 \%$; $N : 42,94 \%$.

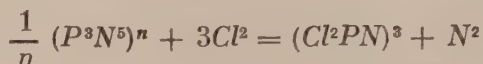
Action du chlore. — L'appareil qui m'a servi est extrêmement simple. Un tube laboratoire en silice, précédé et suivi par des tubes desséchants à chlorure de calcium, est parcouru par un courant de chlore sec assez rapide. Il est chauffé par un four électrique dont la température est contrôlée au moyen d'un régulateur.

C'est à 720°C que le pentanitrure de phosphore (0,482 g.) commence à réagir avec le chlore, mais pour rendre la réaction complète j'ai dû maintenir la température pendant deux heures environ à $750\text{--}770^{\circ}\text{C}$. Après refroidissement on constate qu'il reste un résidu volumineux, mais pesant seulement 3 % du poids initial. Dans les parties froides de l'appareil se dépose un sublimé blanc, mais il ne faut pas espérer en recueillir la totalité car le courant de chlore l'a entraîné en partie jusque dans les tubes de garde, faisant suite au tube laboratoire.

Dans ce sublimé, on trouve la présence de traces de pentachlorure de phosphore et pour s'en débarrasser on dissout le tout dans l'éther et l'on agite ensuite la solution avec de l'eau.

Le mélange est extrait par l'éther et en évaporant celui-ci on recueille 0,72 g. de chlorure de phosphonitrile incolore cristallisé, ce qui représente un rendement de 75 %. Le trimère $(Cl^2PN)^3$ qui prédomine largement, est purifié par deux cristallisations fractionnées dans le benzène et caractérisé par sa forme cristalline et son point de fusion pris au bain sulfurique (1).

Le pentanitrure de phosphore réagit donc avec le chlore suivant la réaction principale



et doit être considéré par conséquent comme le nitrure normal du phosphonitrile $(N^2(PN)^3)^n$.

Paranitrure de phosphore $(PN)^n$.

Préparation. — J'ai préparé le paranitrure de phosphore $(PN)^n$ par décomposition thermique du pentanitrure de phosphore, réaction indiquée par H. MOUREU et P. ROCQUET [5] :



Le montage que j'ai utilisé est identique à celui qui m'a servi à transformer le phospham en pentanitrure de phosphore (p. 40), seule est différente la température à laquelle on chauffe. Pour préparer le paranitrure il faut la maintenir entre 820 et 840°C au maximum, car plus haut, on provoque la dissociation en phosphore et azote. L'opération dure plusieurs jours et il est difficile de traiter en une seule fois plus de trois à cinq grammes de pentanitrure.

Quand on constate que le dégagement d'azote est ralenti, on laisse refroidir l'appareil et on gratte le paranitrure de phosphore des parois du tube où il s'est condensé. Le rendement en produit pur dépasse rarement 50 % environ du rendement théorique (2). Il se présente sous forme de lamelles

(1) Point de fusion du produit de synthèse : 111°5 ; p. f. du $(Cl^2PN)^3$ de référence : 111°5 ; p. f. du mélange en proportions égales des deux : 111°5.

(2) En effet, d'une part, le paranitrure adhère fortement aux parois et,

vitreuses rouges et sa densité par rapport à l'eau à 0°C est égale à 2,49 (1).

Analyse. — Trouvé % (I) P: 68,0; N: 31,9; (II) P: 68,2; N: 31,7. Calculé pour $(PN)^n$: P: 68,9; N: 31,1.

La teneur en azote dépasse donc légèrement la proportion théorique et il est intéressant de noter que pour préparer par dissociation des nitrures (P^3N^5) ou $(P^4N^6)^n$ un paranitrure de phosphore ayant la composition rigoureuse $(PN)^n$ [5,11] il faut prendre la précaution de ne pas opérer sur des quantités trop importantes de substances et conserver tout le long de l'opération un vide poussé dans l'appareil.

Action du chlore. — Le paranitrure de phosphore (0,271 g.) grossièrement pulvérisé est introduit dans l'appareil qui a été déjà décrit à propos du pentanitrure de phosphore (p. 41).

On voit la réaction débiter au-dessus de 400°C, mais même à 700°C elle est encore assez lente. La température a dû finalement être portée à 800°C et maintenue alors constante pendant deux heures.

Après refroidissement, on constate qu'il reste seulement cinq mg. de paranitrure n'ayant pas réagi, soit moins de 2 % de la quantité primitive.

Le tube laboratoire est lavé par l'éther anhydre, dont l'évaporation laisse 0,463 g. de chlorure de phosphonitrile à la place de 0,68 g. correspondant au rendement intégral. Ce produit brut est purifié en épuisant par l'éther un mélange éther-eau le contenant en solution. Le produit purifié pèse 0,364 g. soit 53 % du rendement théorique.

Le produit purifié fond vers 105°C, pour éliminer alors tous les polymères supérieurs on fait deux cristallisations fractionnées dans le benzène et on identifie le composé obtenu avec

d'autre part, il ne faut pas gratter ces dernières trop énergiquement pour ne pas souiller le produit par le vernis et la porcelaine du tube qui sont partiellement attaqués.

(1) Une erreur de calcul a fait donner [5] le chiffre de 1,65 pour la densité de ce produit.

le trimère $(Cl^2PN)^3$ aussi bien par sa forme cristalline que par son point de fusion pris au bain sulfurique.

Dans l'eau qui reste après la purification du produit de synthèse brut par le mélange eau-éther on dose, en présence de rouge de méthyle, l'acidité de la solution par une liqueur titrée de soude. J'ai utilisé ainsi 16 cm³ d'une solution 0,07 N, ce qui correspond à environ 0,04 g. de pentachlorure de phosphore, soit 10 %, dans le produit brut recueilli. En faisant ce calcul on obtient d'ailleurs un chiffre trop élevé pour le pentachlorure de phosphore, car une partie de l'acidité dosée est due certainement à l'hydrolyse partielle des homologues supérieurs du chlorure de phosphonitrile trimère.

La réaction avec le chlore a donc eu lieu suivant l'équation principale



dont il est possible d'éclaircir encore davantage les modalités. L'étude du spectre d'absorption des vapeurs engendrées par le paranitrure de phosphore [14] a montré, en effet, que celles-ci sont constituées par les molécules PN biatomiques dont l'apparition a été constatée dès 450°C. La réaction avec le chlore ne débute ainsi qu'à une température à laquelle il y a déjà une certaine quantité de molécules PN monomères à l'état de vapeur. Il est probable que ce sont ces molécules qui donnent le chlorure de phosphonitrile monomère, dont la polymérisation se fait ensuite dans les zones plus froides de l'appareil.

Pernitrure de phosphore $(P^4N^6)^n$.

J'ai préparé ce nitrure par action de l'ammoniac liquide sur le trichlorure de phosphore, suivie de la décomposition thermique des produits intermédiaires formés.

Je ne reviendrai pas ici sur cette opération, qui a été décrite en détail dans un mémoire antérieur [11].

Le pernitrure de phosphore se présente sous la forme d'une poudre brunâtre stable à l'air, dont la densité prise dans le toluène anhydre est égale (ramenée à l'eau à 0°) à 2,6.

Il réagit avec le chlore exactement de la même manière que

le pentanitrure. Je ne m'étendrai donc pas sur cette réaction dont le début se situe aussi à 720°C et qui donne surtout du chlorure de phosphonitrile trimère.



Il est clair que le pernitrure de phosphore doit être considéré comme un sous nitrure de phosphonitrile $(N^2(PN)^4)^n$ [20].

Phosphonitrilamide de magnésium (PN^3Mg^2) .

Cette substance dont la formule développée du monomère doit s'écrire $N \equiv P \begin{cases} N \equiv Mg \\ N = Mg \end{cases}$ est l'analogue dans la série du phosphonitrile de la cyanamide de magnésium.

Préparation. — Pour la préparer, je suis parti du pentanitrure de phosphore en faisant usage d'un appareil et d'un mode opératoire très simples.

Un tube en porcelaine est réuni par un joint golazé à une chute à mercure permettant d'y maintenir le vide et de recueillir les gaz formés.

Le pentanitrure de phosphore en quantité ne dépassant pas un gramme est étalé sur le fond de la nacelle en porcelaine. Le magnésium, dont on prend un grand excès (le triple et même plus de la quantité calculée) est mis en morceaux compacts sur le pentanitrure. Ainsi la violence de la réaction est modérée, tandis que si l'on fait usage du magnésium en poudre, celle-ci est explosive.

La température du four à laquelle est chauffé le tube en porcelaine contenant la nacelle est portée rapidement vers 500° et ensuite augmentée très progressivement jusqu'à 810°C. La réaction qui débute vers 500° s'achève ainsi très tranquillement. Pendant toute la durée du chauffage l'azote qui se dégage est éliminé au fur et à mesure de sa formation par la chute à mercure. La réaction est terminée quand il n'y a plus de dégagement d'azote.

Après refroidissement on retire la nacelle qui contient la

phosphonitrilamide de magnésium à l'état pur, formée suivant la réaction.



Le rendement en phosphonitrilamide est facilement de 95 % de la quantité calculée suivant l'équation ci-dessus (1). Le phosphore de magnésium est complètement séparé du produit et se trouve condensé sur les parties froides du tube par un phénomène de sublimation.

La phosphonitrilamide de magnésium obtenue est une poudre jaunâtre, stable à l'air, possédant un spectre simple aux rayons X. Elle montre une grande stabilité thermique et je n'ai pas réussi à la décomposer à 900° sous une pression d'un dixième de millimètre de mercure.

L'analyse m'a donné les résultats ci-dessous :

	Calculé pour PN^3Mg^2	Trouvé
Phosphore %	25,5	24,9
Azote %	34,5	30,5
Magnésium %	40,0	39,4
Rapport	PN^3Mg^2	$PN^{2,75}Mg^2$

La signification du déficit en azote apparaîtra ultérieurement en discutant d'une manière générale la structure des composés phosphonitrilés.

Action du chlore. — La phosphonitrilamide de magnésium est attaquée avec plus de facilité que les nitrures. La réaction est totale si l'on chauffe la nacelle contenant ce composé pendant une heure ou deux à 700°C dans un courant de chlore. Après refroidissement on retrouve dans la nacelle sous forme de chlorure $MgCl^2$ cristallisé la totalité (99,5 %) du magnésium présent.

Quant au phosphore, il est passé intégralement à l'état de chlorure de phosphonitrile qui s'est condensé dans les parties

(1) Les quelques pourcents de perte correspondent à une quantité d'azote dégagé légèrement supérieure au dixième d'azote total, comme on devrait l'avoir dans le cas d'un rendement intégral.

froides du tube. On recueille un mélange de différents polymères où le trimère entre environ pour les trois quarts et d'où on l'isole à l'état pur par deux cristallisations partielles dans l'éther. Son identification a été faite, comme dans les autres cas, en ayant recours à sa forme cristalline caractéristique et son point de fusion.

La réaction principale doit donc s'écrire :



L'oxyde de phosphonitrile (OPN)^a.

Je viens de montrer que tous les composés renfermant dans leur molécule le motif PN donnent par l'action du chlore des chlorures de phosphonitrile. Il était intéressant de voir si l'introduction d'un atome d'oxygène n'apporte pas de perturbation dans cette propriété. La juxtaposition dans la molécule OPN des liaisons phosphore-azote et des liaisons phosphore-oxygène était pour moi, une excellente occasion d'éprouver leur force relative.

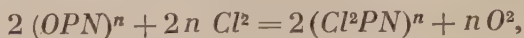
J'ai chauffé l'oxyde de phosphonitrile dans un courant de chlore sec avec le même montage que précédemment. L'attaque ne débute que vers 800°C, l'oxyde de phosphonitrile est donc plus résistant que les autres substances étudiées. Pour être intégrale (avec un échantillon de 0,5 g. seulement) la réaction demande quelques heures et une température encore plus élevée (900° environ).

Le produit de la réaction qui se condense dans les parties froides de l'appareil est un liquide. Ce liquide est caractérisé comme étant l'oxychlorure de phosphore $OPCl^3$ par son odeur, sa réaction avec l'eau et son point d'ébullition. Ce dernier, pris dans un appareil à rectifier minuscule, est bien constant et très net.

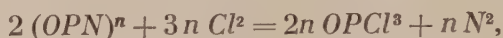
Le rendement en oxychlorure de phosphore n'atteint environ que les deux tiers du rendement théorique car le courant de chlore en entraîne avec lui, malgré la présence d'un piège refroidi par de la glace fondante.

Dans le ballon qui a servi à distiller l'oxychlorure de phosphore, on trouve environ 0,01 g. de chlorure de phosphoni-

trile trimère, soit 2 % à peu près de la quantité qu'on aurait eu dans le cas d'une réaction l'ayant pour produit final. Sa formation est due soit à une réaction secondaire.



la réaction principale étant



soit encore à la décomposition partielle sous l'action de la température élevée de l'oxyde de phosphonitrile, suivie de l'action du chlore sur le nitrure formé.

Cette sorte d'épreuve de la stabilité des groupements *OP* et *PN* en présence dans la molécule *OPN* conduit à admettre que ce sont les liaisons phosphore-azote qui sont les moins fortes, d'ailleurs certainement pas de beaucoup, ce qui est en accord avec les données fournies par la spectroscopie sur les énergies de formation de ces radicaux (1).

Ce résultat souligne la double nature de la molécule *OPN* qui est aussi bien un nitrure de phosphoryle qu'un oxyde de phosphonitrile. Les deux appellations sont également justifiées, mais comme les propriétés physiques de cette substance sont celles d'un composé du radical *PN*, c'est le nom d'oxyde de phosphonitrile que j'ai adopté dans mon exposé.

(1) Les énergies de formation à partir des atomes normaux sont égales à 140 Kcal. par molécule *PN* (deuxième partie de cette thèse, p. 80) et à 149 Kcal. par molécule *OP* (Tables annuelles de constantes et données numériques, Molécules biatomiques par Victor HENRI, p. 69, Hermann et C^{ie}, éditeur, 1937).



CHAPITRE IV

Les nitrures de phosphonitrile et structure des composés phosphonitrilés.

L'étude de la décomposition thermique de l'oxyde de phosphonitrile m'a permis d'isoler (p. 36) des nitrures de phosphore présentant toutes les caractéristiques du paranitrure de phosphore $(PN)^n$, mais renfermant pourtant une forte teneur en oxygène.

Le remplacement de certains atomes d'azote par des atomes d'oxygène et l'impossibilité de rendre compte par une formule simple de la composition des substances obtenues, posaient le problème de la constitution de ces dernières. Pour mieux le résoudre j'ai préparé, d'une part, par union directe de l'azote avec le phosphore et, d'autre part, par action de l'ammoniac sur le paranitrure $(PN)^n$, des nitrures de phosphonitrile dont les teneurs en azote varient d'une manière continue et dans de larges limites. C'est cette étude, objet du présent chapitre, qui permet de se faire une image de la structure des composés phosphonitrilés en général.

1. Action directe de l'azote sur le phosphore.

L'appareillage [15] consiste essentiellement en une ampoule en verre Pyrex de 300 cm³ environ de contenance que l'on équipe intérieurement d'un filament de tungstène distant des parois de un à deux cm. (fig. 5). Le phosphore rouge est introduit dans l'ampoule B qui est scellée en *b*. Le tube D est réuni à une chute à mercure et le vide est établi dans l'ensemble de l'appareil. Ensuite par un robinet à trois voies

on fait rentrer l'azote jusqu'à ce que la pression voulue soit atteinte; on scelle alors en *d*. Le phosphore (0,2 g.) et l'azote sont introduits en quantités presque équimoléculaires, avec quand même un excédent d'azote, calculées de manière à ce qu'à haute température la pression à l'intérieur de l'ampoule n'excède pas une atmosphère.

Une fois apprêtée, l'ampoule est plongée toute entière dans



FIG. 5.

un four électrique porté à 450°C environ pour transformer le phosphore rouge en vapeurs de phosphore. Quand ce résultat est atteint, on applique aux bornes du filament en tungstène une différence de potentiel connue (1).

L'expérience montre que, tant que la température du filament n'atteint pas 1500°C, aucune réaction n'est décelable entre le phosphore et l'azote. C'est seulement vers cette température que la combinaison des deux éléments commence; à 1800°C, elle est suffisamment rapide pour que deux à trois heures de fonctionnement suffisent à l'achèvement de la réaction.

Le produit de la combinaison est un nitrure de phosphore

(1) Dans une opération préliminaire, l'ampoule ayant été remplie d'azote, on a déterminé grâce à un pyromètre optique les températures atteintes par le filament en fonction du voltage aux bornes.

que l'on retrouve sous forme d'un dépôt solide sur les parois de l'ampoule (1). On recueille par expérience 0,2 g. environ.

L'analyse des teneurs en azote des divers échantillons ainsi obtenus montre des variations assez importantes qui en aucun cas ne peuvent être imputées à la méthode de dosage qui est très précise. J'ai trouvé, par exemple, pour trois échantillons différents les résultats ci-dessous :

Teneurs en azote					
Calculé pour :			Trouvé dans l'échantillon n°		
$(P^2N^5)n$	$(P^4N^5)n$	$(PN)n$	I	II	III
42,94 %	40,4 %	31,1 %	32,6 %	35,2 %	35,8 %

Il est impossible de rendre compte par des formules simples des teneurs variables de ces composés qui pourtant ne se présentent pas comme des mélanges physiques. En effet, ils ont l'aspect du paranitruure pur et présentent la totalité de ses propriétés physiques et chimiques, sauf la couleur qui est jaune ou orangé au lieu d'être rouge.

Il est intéressant de se rappeler à ce propos que page 43 de ce travail, j'ai préparé des paranitruures de phosphore colorés en rouge dont les teneurs en azote dépassent également la teneur calculée (31,7 et 31,9 au lieu de 31,1 %). Puisque les dosages faits sur des composés définis montrent que l'erreur expérimentale sur l'azote n'atteint que 0,1 % environ et comme, d'autre part, la somme des résultats analytiques pour le phosphore et l'azote est sensiblement égale à 100 %, je conclus que là encore nous avons affaire à un nitrure légèrement plus nitruré que ne le demande la formule du paranitruure $(PN)^n$.

2. Action de l'ammoniac sur le paranitruure de phosphore.

Cette réaction donne naissance à un pentanitruure de phosphore coloré dont la teneur en azote est nettement inférieure

(1) En effet, la température de 450°C à laquelle sont portées les parois est inférieure à la température du début de dissociation des nitrures de phosphore. Elle est, par contre, supérieure à la température de condensation du phosphore rouge sous la pression utilisée.

à celle qui correspond à la formule $(P^3N^5)^n$; je l'ai étudié à l'aide de l'appareil représenté sur la fig. 6.

L'ampoule A, dans laquelle on emprisonne sous pression atmosphérique un volume bien connu d'ammoniac, est reliée par un capuchon golazé à un tube en silice à l'intérieur duquel se trouve, dans une nacelle, une quantité pesée (0,2 g.) de paranitruure de phosphore. Un robinet permet d'isoler le tube d'une chute à mercure.

L'ampoule A étant remplie de gaz et les robinets a, b, c,

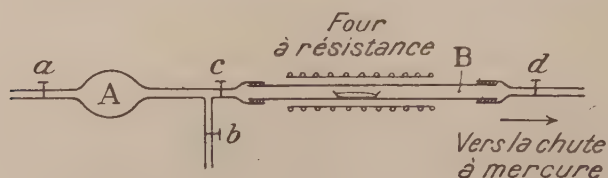


FIG. 6.

étant fermés on fait le vide dans le tube B, on ferme le robinet d et on ouvre le robinet c. Le four est porté ensuite à la température voulue et maintenu à cette température pendant quelques heures à l'aide d'un régulateur automatique de température. Une fois la réaction terminée, les gaz sont recueillis au moyen de la chute à mercure, mesurés et analysés.

La réaction entre le paranitruure de phosphore et l'ammoniac se déclanche dès 630° C. Elle se fait avec une flamme lumineuse blanche qui montre que la température atteinte est très élevée. Le paranitruure de phosphore est partiellement projeté hors de la nacelle.

Il a été signalé [5] qu'il se forme ainsi du pentanitruure de phosphore fortement coloré en brun, et, en effet, c'est bien le produit que l'on retrouve sous forme de poudre dans la nacelle. Une partie de cette poudre légère se trouve dispersée dans le tube laboratoire et mélangée au paranitruure ayant échappé à la réaction par projection hors de la zone chaude. Toute tentative de calcul du rendement serait donc illusoire (1).

(1) En opérant dans un courant d'ammoniac sur des masses plus importantes de paranitruure (0,8 g.) j'ai obtenu, après avoir attendu que la réaction soit complète, un rendement en pentanitruure de phosphore effectivement recueilli d'environ 50 %.

Quant au bilan gazeux, il s'établit d'une manière peu rigoureuse, ainsi :

Volume d'ammoniac introduit : 154 cm³.

Volume d'ammoniac restant après la réaction : 118,5 cm³.

Dans les gaz non absorbables par l'eau on trouve 1,7 cm³ d'hydruure PH^3 et par combustion eudiométrique 35 cm³ d'hydrogène et 2,6 cm³ d'azote. La quantité trop forte d'ammoniac disparu par rapport à l'hydrogène et l'hydruure PH^3 formés (calculé H^2 : 53 cm³; trouvé : 38 cm³) doit s'expliquer par la réaction de l'hydruure PH^3 avec le mercure de la chute et également par la complexité de la réaction car, en plus du paranitrure, il se forme simultanément du phosphore blanc et un léger sublimé orangé déposé dans la partie froide du tube, ayant l'aspect du paranitrure de phosphore.

Rappelons qu'à 600°C le paranitrure de phosphore possède déjà une tension de vapeur appréciable et que cette vapeur est composée de molécules PN . Signalons par ailleurs qu'il existe à la température de l'expérience un équilibre entre l'ammoniac, l'hydrogène et l'azote.

Comme la réaction se fait à une température très élevée, il est probable qu'elle a lieu par l'intermédiaire d'un azote actif formé par dissociation des molécules NH^3 et qu'on peut l'écrire en gros :



Simultanément a lieu une réaction secondaire, car l'hydrogène libéré réagit partiellement à son tour sur le nitrure de phosphore, réaction qui régénère une certaine quantité d'ammoniac et que j'ai reproduite à 500°C avec de l'hydrogène pur :



L'action de l'hydrogène a été étudiée dans le même appareil que la réaction avec l'ammoniac et sur les mêmes quantités de paranitrure de phosphore. Les résultats obtenus sont les suivants :

Volume initial d'hydrogène introduit : 151,3 cm³.

Volume final d'hydrogène recueilli : 99,1 cm³ (j'ai vérifié

par combustion eudiométrique que c'est de l'hydrogène pur, sans trace d'azote).

Sont entrés en réaction 52,2 cm³ d'hydrogène qui doivent donner naissance à 34,6 cm³ d'ammoniac ou d'hydrure PH³.

Volume d'ammoniac effectivement trouvé : 30,2 cm³.

Volume d'hydrure PH³ trouvé : 3 cm³.

Le total d'ammoniac et d'hydrure recueillis (33,2 cm³) correspond bien aux prévisions et l'on constate, d'autre part, la présence du phosphore blanc condensé dans les parties froides de l'appareil.

Le pentanitrure de phosphore obtenu par action de l'ammoniac sur le paranitrure de phosphore se présente sous l'aspect d'une poudre brune inerte à l'air dont la teneur en azote est plus faible que la teneur calculée :

	Trouvé	Calculé pour P ⁵ N ⁵
Phosphore %	58,4	57,06
Azote %	41,1	42,94
Total	99,5	100

La coloration et l'enrichissement en phosphore du produit ne sont pas dûs à la présence du phosphore rouge ou de paranitrure de phosphore retenus mécaniquement. Je l'ai vérifié en chauffant le nitrure coloré jusque vers 830°C sous un vide de l'ordre du centième de millimètre de mercure sans arriver à le décolorer, tandis que, comme on le sait, aussi bien le nitrure (PN)ⁿ que le phosphore rouge auraient distillé vers les parties froides de l'appareil. La teneur plus faible en azote ne correspond donc pas à la présence de traces de ces composés.

A l'action de l'ammoniac sur le paranitrure de phosphore il faut rattacher l'action de l'ammoniac sur le pentanitrure de phosphore pur lui-même. En effet, en chauffant un échantillon pur (1) de ce dernier dans un courant d'ammoniac, j'ai observé qu'au-dessous de 820°C il ne se manifeste aucune action, mais qu'à une température plus élevée, par contre,

(1) J'ai utilisé un pentanitrure de phosphore blanc pur, préparé à partir du phospham (5) et répondant à la composition théorique (Trouvé % : P : 56,8 ; N : 42,9 — Calculé pour (P⁵N⁵)ⁿ : P : 57,06 ; N : 42,94).

le pentanitrure brunit et sa teneur en azote diminue d'environ 1 %. Comme ci-dessus la couleur et la variation dans les proportions des constituants ne semblent pas être dûs à des traces de paranitrure $(PN)^n$ ou de phosphore, ce que j'ai vérifié en chauffant les échantillons colorés à 820°C sous vide sans arriver à les transformer de nouveau en pentanitrure blanc.

3. La structure des composés du radical phosphonitrile.

Les expériences qui viennent d'être exposées m'ont fourni, d'une part, des nitrures présentant tous les caractères du paranitrure $(PN)^n$, mais plus riches en azote que ne le demande cette formule et, d'autre part, des composés proches du pentanitrure $(P^3N^5)^n$, mais moins azotés que celui-ci.

L'ensemble de ces substances possède des pourcentages en constituants tels qu'il est impossible d'en rendre compte par une formule simple. Je rappelle que les méthodes d'analyse sont très précises et que le total phosphore + azote est toujours très voisin de 100 %. La nature de ces produits ne peut être expliquée que de deux manières :

1° En supposant que ce sont des mélanges physiques ;

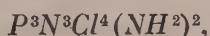
2° En les considérant, au contraire, comme des composés chimiques.

N'ayant pu scinder en deux parties distinctes aucun des échantillons étudiés, c'est la deuxième hypothèse que j'adopte.

Je ne suis pas d'ailleurs le seul à avoir observé parmi les composés phosphonitrilés l'existence de substances dans lesquelles le rapport entre les éléments ne peut être représenté par des petits nombres.

Ainsi, H. MOUREU et P. ROCQUET [5] ont obtenu par l'action de l'ammoniac sur le pentasulfure de phosphore P^5S^5 un pentanitrure dont l'analyse (Trouvé : % : N : 41,8 ; P : 58,1 ; total : 99,9 ; calculé : N : 42,94 ; P : 57,06) montre le même déficit en azote par rapport à la formule théorique que j'ai signalé plus haut moi-même.

A. MARIE DE FICQUELMONT [7, p. 35] a obtenu également par décomposition thermique de la tétrachlordiamine



produit résultant de l'action de l'ammoniac sur le chlorure de phosphonitrile trimère, une substance rouge ne renfermant plus de chlore, dont la formation peut s'interpréter en gros par la réaction :



Les teneurs en éléments du pentanitrure de phosphore obtenu étaient : P : 58,19 % ; N : 41,98 % ; total : 100,17 % et le dosage d'azote, suivant l'avis de l'auteur, est suffisamment précis pour pouvoir garantir la première décimale du résultat.

Pour expliquer l'existence et les propriétés de ces composés phosphonitrilés, il est essentiel de voir quelle structure peut leur être attribuée.

Les propriétés physiques du paranitrure de phosphore $(PN)^n$ indiquent pour ce corps une structure dans les trois dimensions renfermant des chaînes phosphore-azote très longues, pouvant être plus ou moins ramifiées. Ceci étant admis, il est normal que dans ces chaînes formées par des atomes de phosphore trivalents certains de ceux-ci puissent passer à l'état pentavalent, ce qui conduit suivant le degré de nitruration à des composés de plus en plus riches en azote et en dernier lieu, à la limite, au pentanitrure de phosphore.

Les chaînes étant très longues, la fixation de chaque atome d'azote modifie d'une quantité très petite la composition de la molécule géante et à notre échelle nous observons une sorte de passage continu du paranitrure vers le pentanitrure de phosphore, du moins en ce qui concerne la composition centésimale. Il semble, en effet, que quant aux propriétés physiques, une différence assez nette existe entre les produits apparentés au paranitrure (teneur en azote inférieure à celle qui correspond à la formule de pernitrure $(P^4N^6)^n$ et les composés proches du pentanitrure.

C'est encore à la polymérisation et à la présence de longues chaînes qu'il faut attribuer les propriétés physiques de l'oxyde de phosphonitrile, ainsi que les variations dans sa composition. En effet, c'est le degré de polymérisation élevé qui permet le remplacement de certains azotes par des atomes d'oxygène et vice-versa, sans que les propriétés physiques et chimiques de la macromolécule soient sensiblement modifiées.

J'ai décrit page 36 un paranitrure de phosphore à forte teneur en oxygène, il existe de même de vrais termes de passage isolables entre l'oxyde de phosphonitrile et l'anhydride phosphorique. Ainsi A. MARIE DE FICQUELMONT, que je remercie d'avoir bien voulu m'autoriser à communiquer ici les résultats de son étude, a préparé, au cours des recherches sur la décomposition thermique de l'acide tétramétaphosphimique, une substance, qui n'est pas un mélange physique, répondant à la formule globale $P^6N^4O^9$. Cette formule correspond à l'union d'une molécule d'anhydride phosphorique avec quatre molécules d'oxyde de phosphonitrile.



DEUXIÈME PARTIE

Les énergies de formation des nitrures et de l'oxyde de phosphonitrile.

Le seul travail qui ait été fait sur l'énergie de formation des composés renfermant le motif PN est celui de Srock et Wrede [42] qui ont mesuré la chaleur de combustion du pentanitrure de phosphore.

Dans ces conditions, ayant entre les mains de l'oxyde de phosphonitrile et du paranitrure de phosphore, il était naturel de ma part de déterminer leurs énergies de formation. Ces mesures m'ont amené logiquement à la recherche de l'ordre de grandeur de l'énergie de dépolymérisation de ces composés phosphonitrilés hautement polymérisés, dont la connaissance est nécessaire pour permettre l'investigation thermodynamique de ce domaine.

Mais pour atteindre cette chaleur de dépolymérisation, il fallait encore évaluer l'énergie de formation de la molécule monomère PN et l'étude n'était pas sans comporter certaines questions annexes inséparables de l'ensemble. C'est ainsi que j'ai dû, en premier lieu, pour pouvoir effectuer le calcul, donner une valeur à l'énergie de dissociation de la molécule tétraatomique de phosphore P^4 .

L'exposé de cet ensemble de recherches thermochimiques fera l'objet des derniers chapitres de ce travail.



CHAPITRE I

Détermination des chaleurs de combustion et de formation des composés phosphonitrilés.

MODE OPÉRATOIRE.

J'ai déterminé directement les chaleurs de formation des nitrures de phosphore $(PN)^n$ et $(P^3N^5)^n$, ainsi que celle de l'oxyde de phosphonitrile $(OPN)^n$ en mesurant leurs chaleurs de combustion. Ces substances ont été brûlées à l'aide de l'ensemble calorimétrique Landrieu (1) et de la bombe Moureu [43] dont on trouvera la description dans les travaux originaux.

La présence simultanée dans les composés étudiés du phosphore et de l'azote nécessite une méthode de travail qui tienne compte de certaines particularités que l'on ne rencontre pas habituellement au cours des mesures analogues.

Ainsi, tout d'abord, il faut prendre en considération que toute présence d'humidité dans le produit ou dans la bombe conduirait à un dégagement de chaleur difficile à évaluer puisqu'il serait dû à l'interaction entre l'anhydride phosphorique formé et l'eau qui donne des produits mal définis au point de vue thermochimique.

Il faut se rappeler ensuite qu'il existe un composé stable P^2O^5 . $2NO$ [44] et que par conséquent, l'absence de peroxyde

(1) Je me suis servi de l'appareil de haute précision, modèle Collège de France, décrit par LANDRIEU (*Bull. Soc. Chim. France* (4), 37, 1925, p. 1340) qui diffère des calorimètres courants par un isolement thermique meilleur, l'existence d'une enceinte d'eau supplémentaire et d'un système d'agitation plus perfectionné.

NO^2 dans les gaz de combustion ne prouve pas encore que tout l'azote se trouve à l'état libre. Il faut en faire la preuve, si l'on ne veut pas risquer de donner des résultats erronés.

Par ailleurs, l'usage d'une bombe émaillée intérieurement à la place d'une bombe à revêtement en platine, qui aurait risqué d'être attaqué par le phosphore, provoque l'étalement de la période principale et par conséquent, un calcul de corrections différent du procédé habituel.

J'ai adopté un mode opératoire qui satisfait aux différentes conditions que je viens d'énumérer.

DESSICATION PRÉLIMINAIRE.

Les traces d'humidité pouvant exister dans la bombe et dans l'oxygène sont éliminées par une faible quantité d'anhydride phosphorique très pur qu'on projette dans la bombe au moment de sa fermeture. Cette petite masse d'anhydride ne change pratiquement en rien la capacité calorifique du système et absorbe l'humidité avant le commencement des mesures proprement dites.

PROCÉDÉ D'ALLUMAGE.

La nécessité d'éliminer entièrement l'eau, interdit de se servir d'une mèche en coton-poudre pour allumage, qui est effectué par un fil de platine de un dixième de millimètre de diamètre et de dix centimètres de longueur environ. Enroulé par ses deux bouts autour des électrodes ce fil passe sous la pastille à enflammer. A l'instant de la mise de feu, effectuée en appliquant une différence de potentiel de 110 volts, le fil est porté à haute température et fondu. Après combustion on retrouve le platine à l'état de petits grains métalliques.

ANALYSE DES GAZ.

A l'instant de la fermeture de la bombe, on emprisonne nécessairement 315 cm^3 d'air, contenance de la bombe. Puisqu'il faut doser le pourcentage d'azote dans le gaz restant après la combustion, l'azote de l'air est gênant et on l'élimine

en purgeant la bombe. Pour cela on la remplit deux fois de suite d'oxygène sous 35 kgr. et on la vide, pour faire le remplissage définitif, sous 35 kgr. de pression toujours, la troisième fois seulement. Le calcul montre qu'il reste ainsi moins d'un pour dix mille d'azote de l'air ce qui est négligeable par rapport à la teneur en azote de l'oxygène utilisé.

La pression de 35 kgr. sous laquelle j'ai constamment travaillé, a été choisie parce que la pression de 25 kgr. couramment employée est insuffisante pour obtenir une combustion totale des composés phosphonitrilés.

L'oxygène était fourni par un tube à oxygène comprimé provenant du fractionnement de l'air liquide et renfermant par conséquent une certaine teneur en azote, qu'il est très important de connaître. J'ai effectué l'analyse à l'aide de pyrogallate de potassium et j'ai obtenu les résultats suivants : volume d'oxygène prélevé ramené à 0°C et 760 mm Hg : 98,4 cc.

volume du résidu inabsorbable par le pyrogallate : 2 cc. soit 2 % environ d'azote.

Pour pouvoir vérifier que l'azote contenu dans le produit brûlé est bien retrouvé à l'état d'azote élémentaire ou encore de peroxyde NO^2 à la fin de l'expérience, j'ai fait usage d'un dispositif permettant de faire un prélèvement. Cet appareil est très simple : un écrou fixe sur le pointeau de la bombe, un tube en cuivre ; ce dernier est relié par un tube en caoutchouc à un barboteur à plaque frittée en verre rempli d'un nombre connu de centimètres cubes d'une solution de soude $\text{N}/10$, enfin le barboteur est suivi d'un tube en verre recourbé qui vient plonger dans une cuve à mercure.

Le barboteur sert à arrêter le peroxyde NO^2 des gaz sortant de la bombe, quant au prélèvement en vue du dosage d'azote, il s'effectue facilement à l'aide d'une éprouvette à gaz graduée renversée au-dessus du tube de dégagement et remplie à l'origine de mercure. Le prélèvement n'est effectué évidemment qu'après une sérieuse purge de l'ensemble de l'appareil.

MESURE DU VOLUME D'EAU.

Si la pesée des substances étudiées était effectuée avec une balance sensible au dixième de milligramme, l'eau du seau calorimétrique, elle, n'était pas pesée, mais mesurée dans une fiole jaugée de deux litres de contenance.

L'usage d'une fiole jaugée à la place d'une pesée de l'eau est évidemment légèrement préjudiciable à l'exactitude des mesures, seulement la méthode m'était imposée par les conditions particulières de travail dues aux difficultés de l'heure. D'ailleurs, la comparaison des mesures d'étalonnage ainsi faites avec celles que j'avais effectuées il y a trois ans, en ayant recours à une balance d'une portée de cinq kilogrammes sensible au centigramme, m'a montré que la perte de précision est négligeable par rapport aux autres causes d'erreur, du moins si l'on observe certaines précautions, comme, par exemple, de passer la fiole jaugée au mélange sulfo-chromique avant chaque expérience.

Le volume d'eau était toujours mesuré à 15°C car le seul fait qui importe est d'avoir au cours de toutes les expériences la même quantité d'eau dans le calorimètre. Le volume vrai de la fiole n'intervient pas, en effet, dans les calculs, la méthode utilisée consistant à comparer les chaleurs de combustion étudiées avec la chaleur de combustion d'un acide benzoïque étalon.

THERMOMÈTRE CALORIMÉTRIQUE.

Le thermomètre au centième de degré dont je me suis servi pour lire la température de l'eau du calorimètre était un thermomètre de précision étudié en détail au point de vue de la fidélité dans le domaine des températures compris entre 17 et 20°2 où je me suis cantonné. La lecture se faisait à l'aide d'une lunette grossissante, on appréciait facilement le millième de degré.

Les thermomètres de l'enceinte extérieure et de l'enceinte intérieure, ainsi que celui qui indiquait la température du laboratoire, étaient gradués en dixième de degré.

J'ajoute que les mesures étaient faites dans une salle à température à peu près constante variant de 17 à 18°5 environ.

DÉTAILS OPÉRATOIRES.

La vitesse d'agitation de l'eau du calorimètre était toujours conservée constante et égale à 40 tours par minute.

La coupelle qui portait la pastille du corps étudié était en quartz et avait la forme d'un verre de montre de 20 à 30 millimètres de diamètre. Une coupelle d'une forme plus profonde ne convient pas car la combustion est alors souvent incomplète.

La température à laquelle la mise de feu était effectuée était toujours de 17° à quelques millièmes près et l'élévation de température du seau calorimétrique au cours des combustions du paranitrure de phosphore était voisine de 3° . Par contre, à cause de la faible densité apparente de l'oxyde de phosphonitrile, l'énorme pastille de ce composé, difficile à placer dans la coupelle, ne fournit qu'une élévation de la température de l'eau du calorimètre d'environ $1^{\circ},7$ à $1^{\circ},8$.

CALCUL DES CORRECTIONS.

Comme je me servais d'une bombe émaillée et que l'un des produits de combustion — l'anhydre phosphorique — est un solide qui se dépose en flocons volumineux, la conductibilité calorifique de la bombe était mauvaise et la période principale était étalée sur huit minutes. Cela nécessitait une observation plus prolongée qu'habituellement de la post-période et interdisait de faire usage de la formule de REGNAULT et PFAUNDLER pour le calcul de la correction d'échauffement et de refroidissement.

Pour effectuer cette correction j'ai appliqué le procédé suivant :

Des lectures de la pré- et de la post-période on déduit facilement l'échauffement moyen par minute avant la mise de feu et le refroidissement moyen au cours de la période principale. Si l'on remarque maintenant que la température de l'enceinte intérieure qui intervient pour provoquer ces échanges calorifiques est de 19°C et que c'est la température atteinte par le calorimètre environ trente secondes après la

mise de feu, on en conclue que la correction d'échauffement ne s'applique qu'à cette demi-minute et c'est ce que j'ai toujours admis dans tous mes calculs (1).

Quant à la correction du refroidissement, elle est à faire dès que la première minute de la période principale est passée (en effet, au cours de la deuxième demi-minute la température du calorimètre n'atteint que quelques dixièmes de degré au-dessus de 19° et le refroidissement étant toujours faible, même pour l'écart total des températures entre l'enceinte intérieure et le calorimètre, on peut le négliger pour ces trente secondes). En conséquence, la correction de refroidissement que j'ai appliquée était toujours obtenue en multipliant le refroidissement moyen par minute trouvé au cours de la post période par le nombre de minutes moins une de la période principale.

La correction de la colonne émergente du thermomètre est faite au moyen de la formule de REGNAULT (2).

Les autres corrections que j'ai eu à faire se ramènent aux calculs des quantités de calories absorbées ou dégagées par la formation de l'oxyde NO^2 ou d'acide nitrique.

ETALONNAGE.

J'ai déterminé la capacité calorifique du calorimètre en ayant recours à l'acide benzoïque du Bureau of Standards dont un gramme pesé à 20°C dégage par combustion 6.329 calories. Les mesures (voir tableau I) ont donné pour la capacité calorifique la valeur moyenne de 2.444 ± 3 calories (3) en bon

(1) Au cours des combustions de l'oxyde de phosphonitrile et du pentanitride de phosphore la température maxima atteinte par le calorimètre était inférieure à 19°, mais alors la température de l'enceinte intérieure était réglée en conséquence à 18°2 et le raisonnement ci-dessus restait applicable.

(2) La correction de la colonne émergente $\Sigma = \frac{(T_m - T_a) \Delta T}{6.500}$ où T_m est la température maxima indiquée par le thermomètre calorimétrique ;

T_a — est la température ambiante de la salle ;

ΔT — est l'élévation lue de la température du calorimètre.

(3) Si l'on néglige certaines précautions que j'ai déjà signalées (par exemple, si avant chaque expérience on ne passe pas au mélange sulfo-chromique la fiole jaugée de deux litres) l'erreur peut devenir plus importante et atteindre 8 calories, soit environ 0,3%.

accord avec les expérimentateurs qui se sont servis précédemment du même appareillage et ont trouvé :

2.440 calories (A. de PASSILLÉ, *Ann. de Chimie* [11], 5, 1936, p. 82).

2.446 calories (A. MARIE DE FICQUELMONT, communication privée).

TABLEAU I

Poids d'acide benzoïque en grammes	Élévation de température		Chaleur dégagée en calories par		Capacité calorifique
	observée	corrigée	NO ² H	totale	
1,1892	3°075	3°078	+ 6,5	7532,9	2447,3
1,1856	3°071	3°074	+ 2,5	7506,1	2441,8

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Paranitrure de phosphore (PN)ⁿ.

La combustion de cette substance ne présente aucune difficulté. Il faut signaler pourtant que la pastille est très friable.

Les mesures des volumes d'azote, libéré par la combustion, démontrent qu'elle est bien complète (par exemple, calculé 747 cm³ d'azote ; trouvé : 730 cm³) et qu'il n'y a pas de formation en quantité notable du composé mixte P²O⁵.2NO.

Les résultats des mesures sont résumés dans le tableau II.

TABLEAU II

Produit	Poids de substance en gr.	Élévation de température		Chaleur dégagée en cal.				Moyenne
		observée	corrigée	totale	NO ²	Combustible auxil.	par gr. de subst.	
Paranitrure de phosphore (PN) ⁿ	2,1166	3°203	3°208	7839,8	— 2,4	—	3705	3705,6
	2,0590	3°114	3°122	7630,1	— 1,4	—	3706,4	
Pentanitrure de phosphore (P ⁵ N ⁵) ⁿ	1,6205	1°894	1°907	4660,7	— 2,0	—	2880	1558
	1,1950	1°782	1°788	4369,9	— 0,8	2515,3 (0,6787 (PN) ⁿ)	1553	
Oxyde de phosphonitrile (OPN) ⁿ	2,0479	1°909	1°920	4692,5	— 1	1488,7 (0,4017 (PN) ⁿ)	1564	

Rapportant à la molécule-gramme PN et se rappelant que la capacité calorifique de l'ensemble calorimétrique n'est connue qu'à 0,2 % près environ, j'écris :

$$\frac{1}{n} (PN)^{n_{\text{solide}}} + \frac{5}{4} O^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{2} P^2O^5_{\text{solide}} + \frac{1}{2} N^2_{\text{gaz}} + 166,8 \pm 0,3 K_{\text{cal}}$$

Il ne faut pas perdre de vue non plus que l'anhydride phosphorique obtenu est un produit assez mal défini puisque l'on en connaît plusieurs variétés et que la combustion nous donne un mélange de diverses formes.

Pour calculer l'énergie de formation du paranitrure de phosphore à partir d'azote et du phosphore blanc, je m'adresse à la chaleur de combustion de ce dernier mesurée par GIRAN [45] :

$$P_{\text{blanc solide}} + \frac{5}{4} O^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{2} P^2O^5_{\text{solide}} + 184,7 \pm 0,9 K_{\text{cal}}$$

ce qui donne

$$P_{\text{blanc solide}} + \frac{1}{2} N^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{n} (PN)^{n_{\text{solide}}} + 17,9 \pm 1,2 K_{\text{cal}}$$

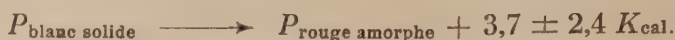
et enfin, en faisant intervenir la chaleur de sublimation du phosphore blanc solide, égale à 3,3 Kcal. par atome-gramme [46] il vient :

$$\frac{1}{4} P^4_{\text{vapeur}} + \frac{1}{2} N^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{n} (PN)^{n_{\text{solide}}} + 21 \pm 1 K_{\text{cal. environ}}$$

On est frappé par la perte de précision liée aux opérations de simple soustraction que nous venons d'effectuer. Le fait est général et on est obligé d'y prêter attention si l'on ne veut pas donner des valeurs numériques dont l'apparente précision ne serait qu'imaginaire. Il ne faut pas oublier surtout qu'autrefois de nombreux auteurs se contentaient de prendre la moyenne de leurs mesures sans indiquer l'écart maximum constaté. Prenons, comme exemple, le calcul de la chaleur de transformation du phosphore blanc en phosphore rouge. Les mesures de Giran nous fournissent :

$$P_{\text{rouge solide}} + \frac{5}{4} O^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{2} P^2O^5_{\text{solide}} + 181,0 \pm 1,5 K_{\text{cal.}}$$

Comparant avec la chaleur de combustion du phosphore blanc, on trouve :



Donc, quand on lit ensuite dans les manuels de chimie que l'énergie de transformation du phosphore blanc en phosphore rouge est de 4 Kcal., un tel énoncé ne peut être considéré comme complet. Il aurait fallu ajouter que c'est un résultat qui n'est certain qu'à 50 % près environ.

Pentanitrure de phosphore (P^3N^5)ⁿ.

La chaleur de combustion de ce nitrure a été déterminée directement par STOCK et WREDE [42] qui l'ont trouvée égale à 473 Kcal. par molécule P^3N^5 .

Du moment qu'il n'y a pas lieu de craindre l'intervention des oxydes d'azote ou de leurs composés avec l'anhydride phosphorique ce résultat doit être exact. C'est ce que j'ai confirmé par combustion du pentanitrure de phosphore (voir tableau II) préparé suivant le procédé décrit page 40 de ce travail.

Le résultat de cette mesure rapporté à la molécule-gramme (469 Kcal.) est en accord à 1 % près avec la valeur de STOCK et WREDE.

De la chaleur de combustion du pentanitrure de phosphore, on déduit sa chaleur de formation à partir des éléments (1) :

$$\frac{3}{4} P^4_{\text{vapeur}} + \frac{5}{2} N^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{n} (P^3N^5)^n_{\text{solide}} + 91 \pm 1 \text{ Kcal.}$$

La comparaison avec l'énergie de formation du paranitrure de phosphore nous donne :

$$\frac{3}{n} (PN)^n_{\text{solide}} + N^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{n} (P^3N^5)^n_{\text{solide}} + 27 \pm 1 \text{ Kcal.}$$

(1) Il a été prouvé ailleurs [5] que la connaissance des modalités thermiques de cet équilibre ne permet pas de définir les conditions dans lesquelles la synthèse directe du pentanitrure de phosphore serait possible. En effet, ce nitrure ne peut se former que par nitruration des molécules PN qui sont un terme intermédiaire obligatoire et dont la formation à partir des éléments exige, comme nous le verrons page 79, des conditions de température particulières.

Oxyde de phosphonitrile (OPN)ⁿ.

Les essais préliminaires m'ont démontré que cette substance ne donne pas de combustion complète si on l'allume directement par le fil de platine. Il faut donc faire usage d'un combustible auxiliaire, le mieux défini possible du point de vue de sa chaleur de combustion, c'est pourquoi j'ai choisi le paranitrure de phosphore. Sur une pastille de ce dernier je mettais la pastille de l'oxyde de phosphonitrile à brûler et au moyen du fil de platine j'allumais par sa base la pastille de paranitrure.

Dans ces conditions la combustion est complète. La faible densité apparente de l'oxyde de phosphonitrile ne permet pas de mettre dans la coupelle un poids de celui-ci suffisant pour obtenir une élévation de la température du calorimètre de 3°. C'est la raison pour laquelle j'ai dû me contenter d'une élévation de température de 1°8 seulement. On trouvera dans le tableau II les détails des résultats obtenus.

Ramenant ceux-ci à la molécule-gramme OPN :

$$\frac{1}{n} (OPN)^n_{\text{solide}} + \frac{3}{4} O^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{2} P^2O^5_{\text{solide}} + \frac{1}{2} N^2_{\text{gaz}} + 95 \pm 0,3 K_{\text{cal}}.$$

Comparant maintenant les chaleurs de combustion du paranitrure de phosphore et de l'oxyde de phosphonitrile on en déduit

$$\frac{1}{n} (PN)^n_{\text{solide}} + \frac{1}{2} O^2_{\text{gaz}} = \frac{1}{n} (OPN)^n_{\text{solide}} + 72 \pm 1 K_{\text{cal}}.$$

A titre de curiosité il faut souligner ce chiffre de $72 \pm 1 K_{\text{cal}}$. car il correspond à très peu de choses près à l'énergie de formation de deux liaisons phosphore-oxygène telle qu'on peut la calculer à partir de la chaleur de formation de l'anhydride phosphorique. En effet, nous avons déjà vu que

$$2P_{\text{blanc solide}} + \frac{5}{2} O^2_{\text{gaz}} = P^2O^5_{\text{solide}} + 369,4 \pm 1,8 K_{\text{cal}}.$$

ce qui donne divisé par cinq $74 \pm 0,4 K_{\text{cal}}$.



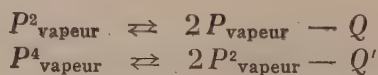
CHAPITRE II

Energie de dissociation de la molécule tétraatomique de phosphore P^4 en molécules biatomiques P^2 .

1. Energie de dissociation de la molécule P^4 mesurée entre 1.000 et 1.200°C.

Si l'on cherche dans la littérature une valeur pour l'énergie de dissociation de la molécule P^4 en molécules P^2 , on trouve qu'il existe deux données pratiquement inconciliables, obtenues pourtant toutes les deux à la même époque au moyen d'appareillages semblables et dans les mêmes conditions opératoires. En effet, les déterminations de la densité de la vapeur du phosphore au moyen d'appareils à manomètres en quartz conduisent, d'après A. STOCK, G. GIBSON et E. STAMM [47] à admettre pour cette chaleur de dissociation — 49,3 Kcal. à 1.100°C, tandis que, suivant G. PREUNER et I. BROCKMÖLLER [48], elle serait seulement de — 31,5 Kcal. entre 800 et 1.200°C.

Pour trouver l'origine de ces divergences et me faire une opinion sur la valeur des résultats indiqués je me suis reporté aux mémoires originaux. Si l'on examine de près le travail de PREUNER et BROCKMÖLLER, on constate que ces auteurs font intervenir dans leurs calculs deux réactions équilibrées superposées



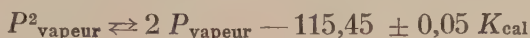
tandis que STOCK, GIBSON et STAMM n'admettent que l'existence du second équilibre.

La question se pose alors de savoir si l'hypothèse de PREUNER

et BROCKMÖLLER d'une dissociation appréciable des molécules P^2 est admissible ou non dans le domaine des températures étudié. Cette question est directement liée à l'énergie de dissociation de la molécule P^2 que nous allons examiner.

ETUDE DE LA DISSOCIATION DES MOLÉCULES P^2 .

L'examen du spectre de bandes de la molécule biatomique P^2 fournit avec une grande précision et d'une manière certaine [58] pour l'énergie de dissociation la valeur de $-115,45 \pm 0,05$ Kcal. Examinons alors l'équilibre



et calculons la fraction des molécules dissociées en appliquant la formule simplifiée de Nernst,

$$\text{Log } K_p = \frac{-U}{4,57 T} + \Sigma n. 1,75 \log. T + \Sigma n. j \quad (1)$$

qui, dans le cas des réactions connues, donne des résultats satisfaisants avec une précision suffisante pour une première approximation.

Soient z' et z'' respectivement les pressions partielles des molécules P^2 et du phosphore atomique. Désignons par x la fraction dissociée des molécules P^2 (x peut varier de 0 à 1); il se forme donc à l'équilibre $2x$ atomes de phosphore et il reste $(1-x)$ molécules P^2 .

Par ailleurs, soit Z la pression totale; nous avons alors les relations :

$$\frac{z'}{1-x} = \frac{z''}{2x} = \frac{Z}{1+x} \text{ avec } Z = z' + z''$$

(1) Où :

- U est l'énergie de réaction mesurée à la température ordinaire ;
- K_p — la constante d'équilibre sous pression constante ;
- T — la température en échelle absolue ;
- Σn — la différence entre la somme des molécules gazeuses avant la réaction et la somme après la réaction ;
- j — la constante chimique conventionnelle de NERNST.

Il faut remarquer que, d'une manière générale, les constantes chimiques conventionnelles sont inconnues dans le cas des composés qui nous occupent, nous n'introduirons pas une erreur supplémentaire trop importante en les considérant toutes comme égales à 3, qui est leur valeur moyenne.

d'où l'on déduit :

$$z' = \frac{Z(1-x)}{(1+x)} \quad \text{et} \quad z'' = \frac{Z \cdot 2x}{(1+x)}$$

La constante d'équilibre à pression constante est égale à :

$$K_p = \frac{z'}{z'^{1/2}} = \frac{(1-x^2)}{4x^2Z}$$

Par ailleurs, dans le cas de l'équilibre examiné, la constante Σn de la formule de Nernst est égale à 1 et $j_{P_2} - 2j_P = 0$, car les constantes chimiques conventionnelles des atomes peuvent être considérées approximativement comme égales à la moitié de celles des molécules biatomiques [49] ce qui fait

$$j_P = \frac{1}{2} j_{P_2}.$$

La formule de Nernst devient alors

$$\text{Log } K_p = \frac{115450}{4,57 \, T} - 1,75 \text{ Log } T = \text{Log } \frac{(1-x^2)}{4x^2Z}$$

Les conditions les plus favorables à la dissociation des molécules P^2 que PREUNER et BROCKMÖLLER aient réalisées au cours de leurs mesures, c'est-à-dire la pression la plus faible à la température la plus élevée, correspondent à une pression de $Z = 89$ millimètres de mercure à $1473^\circ K$; introduisons ces données numériques dans l'expression ci-dessus.

Nous obtenons $x = 2,3 \cdot 10^{-6}$, autrement dit seulement deux molécules P^2 sur un million doivent être dissociées en atomes, ce qui est négligeable. L'hypothèse de PREUNER et BROCKMÖLLER est donc erronée et les valeurs numériques qu'ils en déduisent pour les énergies de dissociation des molécules P^2 (— 45,5 Kcal.) et P^4 (— 31,5 Kcal.) n'ont aucune signification, la valeur calculée pour P^2 n'ayant d'ailleurs aucun rapport avec le chiffre de 115 Kcal. donné directement par l'expérience.

*
* * *

En reprenant alors les données expérimentales de PREUNER et BROCKMÖLLER et en refaisant les calculs avec l'hypothèse correcte d'une dissociation se faisant uniquement en molécules P^2 , j'ai obtenu une valeur de — 41 Kcalories pour la chaleur de dissociation à volume constant entre 1.000 et

1.200°C. L'écart entre — 41 Kcal. et le chiffre qui est donné par STOCK, GIBSON et STAMM (— 49 Kcal.) peut s'expliquer par les difficultés expérimentales inhérentes à ces mesures. C'est le chiffre de STOCK qui doit être le plus près de la vérité, les expériences de PREUNER et BROCKMÖLLER étant moins précises, mais comme néanmoins on n'a pas le droit de choisir *a priori* entre les deux nombres précédents on peut admettre, comme valeur pour la chaleur de dissociation à volume constant à 1100°C, la moyenne : 45 Kcal. $\pm$ 4.

Cette dernière est reliée à la chaleur de dissociation sous pression constante par la formule classique $Q_p = Q_v - nRT$ où n est l'excès du nombre des molécules gazeuses du système final sur celui du système initial. Appliquée à l'équilibre

$$P^4_{\text{vapeur}} = 2 P^2_{\text{vapeur}} - Q$$

cette relation nous donne à 1100°C : $Q_p = - 48 \pm 4$ K calories

2. Energie de dissociation de la molécule P^4 à basse température.

Pour avoir une valeur comparable aux données énergétiques dont nous ferons usage plus loin, il nous faut connaître l'énergie de dissociation de la molécule P^4 à la température proche de zéro absolu, par exemple à la température ordinaire. Comme dans ce qui précède nous avons déterminé cette énergie à 1100°C, il faut recourir au calcul.

La chaleur de dissociation à une température quelconque peut être reliée à la chaleur de dissociation à basse température Q_0 au moyen de l'équation ci-dessous :

$$Q = Q_0 + aT + bT^2 + cT^3 + dT^4 \quad (A)$$

dont la dérivée est égale à

$$\frac{dQ}{dT} = a + 2bT + 3cT^2 + 4dT^3 = C_{P^4} - 2C_{P^2} \quad (B)$$

ou C_{P^4} et C_{P^2} sont respectivement les chaleurs spécifiques sous pression constante des vapeurs de phosphore composées de molécules P^4 et P^2 . Pour connaître les coefficients a, b, c, d et par conséquent Q_0 , il suffit d'avoir les expressions des chaleurs spécifiques en fonction de la température et d'identifier les coefficients grâce à l'équation B.

La mesure expérimentale des chaleurs spécifiques des

vapeurs P^4 et P^2 manque à notre connaissance, d'ailleurs on sait que la mesure usuelle des chaleurs spécifiques des gaz par la méthode acoustique fournit des erreurs considérables dans le cas des molécules polyatomiques, comme P^4 . Nous sommes donc amenés à faire le calcul par les procédés mis à notre disposition par la physique moderne (1).

Rappelons que la chaleur spécifique d'un gaz à volume constant est la somme de trois termes

$$C_v = c_{\text{translation}} + c_{\text{rotation}} + c_{\text{vibration}}$$

que l'on peut considérer en première approximation comme indépendants l'un de l'autre. Le terme translation est constant et égal à $3R/2$, quant à l'apport dû à la rotation on peut le prendre comme étant égal à $R/2$ par chaque degré de liberté (deux degrés de liberté chez les molécules biatomiques et trois chez les molécules tri- et polyatomiques). Le terme vibration est calculable si l'on connaît les fréquences de vibration des molécules dont est formé le gaz. On trouvera dans les tables de LANDOLT [50] le résumé de cette dernière opération et les tables qui la simplifient.

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE LA VAPEUR P^2 .

La fréquence de vibration de l'état fondamental de la molécule P^2 a été déterminée par JAKOWLEW [51] au cours de l'étude du spectre de bandes fourni par la vapeur P^2 . Partant de ce chiffre et se servant des tables de LANDOLT, il est facile de dresser une liste des chaleurs spécifiques en fonction de la température, par exemple le tableau ci-dessous.

$T^{\circ}K$	$c_{\text{vibration}}$	C_v ($c_{\text{vibration}} + 5R/2$)	$C_p = C_v + R$
300	0,637	5,60	7,58
600	1,46	6,42	8,40
1000	1,78	6,74	8,72
1500	1,90	6,86	8,84

(1) Le fondement théorique de ces calculs se trouve, par exemple, exposé dans les livres de H. SPONER (*Molekulspektren*, Julius Springer, 1936) et de E. BRUN (*Les chaleurs spécifiques*, Armand Colin, 1940).

En se servant alors des valeurs trouvées, on peut établir pour la chaleur spécifique à pression constante des vapeurs P^2 entre 300 et 1500°K l'expression empirique ci-dessous :

$$C_p = 5,95 + 0,00712 \cdot T - 0,061 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,76 \cdot 10^{-9} \cdot T^3$$

Les résultats obtenus au moyen de cette formule sont en bon accord avec ceux qu'ont trouvés GODNEW et SWERDLIN [52] par un calcul analogue.

LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DE LA VAPEUR P^4 .

Pour la calculer on est obligé de se servir des données fournies par l'effet Raman. L'étude de celui-ci a été faite pour le phosphore blanc fondu [53], mais comme il est connu [46] qu'à l'état de vapeur la molécule P^4 possède la même structure (tétraèdre formé par quatre atomes de phosphore) qu'à l'état fondu, nous pouvons faire usage des fréquences de vibration mises en évidence par l'effet Raman, le changement d'état physique n'ayant sur elle qu'une faible influence.

Pour la molécule P^4 la formule classique

$$3n - 6 = N$$

où n représente le nombre d'atomes dans la molécule et N le nombre maximum de fréquences Raman possibles donne $N = 3 \times 4 - 6 = 6$; il est donc nécessaire de calculer le terme $C_{\text{vibration}}$ pour les six fréquences et de faire la somme.

La symétrie de la molécule (tétraèdre régulier) provoquant la dégénérescence de plusieurs fréquences en une seule raie, on n'en trouve expérimentalement que trois. Se rapportant aux travaux de VENKATESWARAN et de ANDERSON et Yost nous pouvons écrire que

$\Delta\nu_1 = 606 \text{ cm}^{-1} = 1818 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$	—	—	triple.
$\Delta\nu_2 = 465 \text{ cm}^{-1} = 1395 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$	—	—	double
$\Delta\nu_3 = 363 \text{ cm}^{-1} = 1089 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$	—	—	

d'où comme ci-dessus nous déduisons les chaleurs spécifiques à différentes températures.

$T^{\circ}K$	c_{v1}	$3 c_{v2}$	$2 c_{v3}$	Σc_v	$C_p = (\Sigma c_v + 4R)$
300	1,03	4,02	3,12	8,17	16,11
600	1,67	5,40	3,74	10,81	18,75
1000	1,86	5,73	3,88	11,47	19,41
1500	1,93	5,85	3,94	11,72	19,66

De même que pour le calcul de la chaleur spécifique de la vapeur P^2 , on écrit maintenant quatre équations à quatre inconnues, dont la résolution fournit l'expression empirique ci-dessous pour la chaleur spécifique sous pression constante de la vapeur P^4 entre 300 et 1.500°K :

$$C_p = 10,315 + 0,0259. T - 0,242.10^{-4}. T^2 + 7,41.10^{-9}. T^3$$

*
* * *

Revenons maintenant au calcul de Q_o . En utilisant l'équation B de la page 73 on trouve

$$\frac{dQ}{dT} = C_{p4} - 2C_{p3} = -1,585 + 0,01166 T - 0,12.10^{-4} T^2 + 3,89.10^{-9} T^3$$

En identifiant les coefficients :

$$\begin{aligned} a &= -1,585 \\ b &= 0,00583 \\ c &= -0,04.10^{-4} \\ d &= 0,9725.10^{-9} \end{aligned}$$

et en introduisant dans l'équation A les valeurs numériques correspondantes nous avons :

$$Q_{1400^{\circ}K} = -48.000 = Q_o - 1,585.1400 + 0,00583.1400^2 - 0,04.10^{-4}.1400^3 + 0,9725.10^{-9}.1400^4$$

d'où :

$$Q_o = -50 K_{cal}.$$

Remarquons que le résultat obtenu est assez inattendu puisque dans la plupart des cas la chaleur de réaction près du zéro est plus faible qu'à température élevée.

L'application de la formule de Nernst à l'équilibre

$$P^4_{\text{vapeur}} \rightleftharpoons 2 P^2_{\text{vapeur}} - 50 \pm 4 K_{\text{cal.}}$$

nous permet évidemment de calculer l'ordre de grandeur de la quantité des molécules P^4 dissociées à une température et pression quelconques.

QUELQUES APPLICATIONS DE L'ÉNERGIE DE DISSOCIATION DE LA MOLÉCULE P^4 .

Bien que le calcul de la chaleur de dissociation à pression constante et à la température ordinaire de la molécule P^4 ne comporte aucune contribution expérimentale de ma part, il m'a semblé utile de m'arrêter longuement sur ce chiffre à cause des erreurs qui sont commises en ce qui le concerne.

Ainsi M. JAN-KHAN et R. SAMUEL [54] ont adopté (en renvoyant au Traité de Chimie minérale de J. W. MELLOR) une chaleur de dissociation de la molécule P^4 de 30 Kcal. par atome-gramme de phosphore, ce qui donnerait :

$$P^4_{\text{vapeur}} = 2 P^2_{\text{vapeur}} - 120 K_{\text{cal.}}$$

Visiblement il s'agit d'une mauvaise interprétation donnée à la valeur erronée fournie par PREUNER et BROCKMÖLLER qui s'applique à la molécule P^4 et non à un atome-gramme.

Partant de cette erreur M. JAN-KHAN et R. SAMUEL calculent (réf. 54, p. 632) le bilan thermique de la transformation d'un atome-gramme de phosphore solide en phosphore atomique vapeur et trouvent — 106 Kcal.

En réalité, le bilan s'établit de la manière suivante :

$$P_{\text{blanc solide}} = \frac{1}{4} P^4_{\text{vapeur}} \quad - 3,30 K_{\text{cal.}}$$

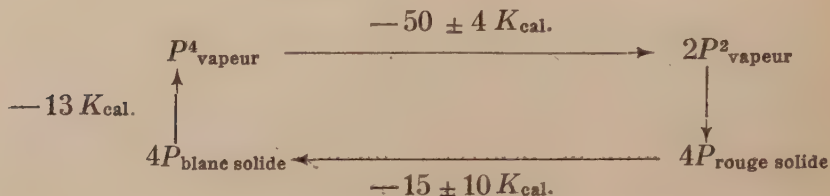
$$\frac{1}{4} P^4_{\text{vapeur}} = \frac{1}{2} P^2_{\text{vapeur}} \quad - 12,5 \pm 1 K_{\text{cal.}}$$

$$\frac{1}{2} P^2_{\text{vapeur}} = P_{\text{vapeur}} \quad - 57,7 K_{\text{cal.}}$$

$$P_{\text{blanc solide}} = P_{\text{vapeur}} \quad - 73 \pm 1 K_{\text{cal.}}$$

Par ailleurs, la connaissance de la chaleur de dissociation de la molécule P^4 nous permet d'atteindre certaines chaleurs de réaction difficilement accessibles aux mesures directes. Ainsi, MELVILLE et GRAY [55] ayant montré que le phosphore rouge est en équilibre non pas avec une vapeur composée de molécules P^4 , mais uniquement avec des molécules P^2 , il devenait intéressant de calculer la chaleur d'évaporation d'une molécule P^2 à partir du phosphore rouge.

En se basant sur le cycle



et en prenant en considération que le bilan énergétique de la transformation $4P_{\text{rouge solide}} \longrightarrow P^4_{\text{vapeur}}$ est grevé lui-même d'une erreur possible de 10 Kcal. environ, on trouve :

$$2P_{\text{rouge solide}} = P^2_{\text{vapeur}} - 39 \pm 7 \text{ Kcal.}$$

D'autre part, la chaleur d'évaporation d'une molécule P^4 à partir du phosphore rouge a été trouvée égale à $30 \pm 8 \text{ Kcal.}$ environ [45], ce qui nous donne en sachant l'énergie de dissociation de la molécule P^4 :

$$2P_{\text{rouge solide}} = P^2_{\text{vapeur}} - 40 \pm 6 \text{ Kcal.}$$

en accord parfait avec la valeur précédente, calculée en utilisant le cycle ci-dessus en sens inverse.



CHAPITRE III

Energie de dépolymérisation du paranitrure de phosphore.

La plupart des réactions que l'on peut produire avec le paranitrure de phosphore semblent avoir lieu par l'intermédiaire de la phase vapeur, composée de molécules monomères PN . Il est intéressant, dans ces conditions, d'évaluer l'énergie de dépolymérisation du paranitrure de phosphore qui intervient forcément au cours de ces transformations. Pour pouvoir effectuer ce calcul, il est indispensable de connaître l'énergie de formation de la molécule monomère PN .

1. L'énergie de formation de la molécule PN à partir des atomes.

L'étude des spectres de bandes fournis par un mélange gazeux de phosphore et d'azote, à travers lequel on fait passer une décharge électrique, indique la présence d'un spectre émis par la molécule PN et permet de calculer une valeur pour l'énergie de formation de cette molécule à partir des atomes.

Malheureusement, les chiffres obtenus aussi bien par GHOSH et DATTA [56] que par CURRY, L. HERZBERG et G. HERZBERG [57] sont sans conteste trop élevés (7,8 électron-volts) pour correspondre à la chaleur de formation de la molécule PN à partir des atomes normaux. Pour atteindre cette chaleur de formation il vaut mieux appliquer la règle empirique qui veut qu'elle soit environ la moyenne proportionnelle des énergies de dissociation des molécules P^2 et N^2 , toutes ces molécules étant apparentées au point de vue de leur structure.

En faisant usage alors des données les plus précises que

nous possédons sur les énergies de dissociation en atomes normaux des molécules P^2 (58) et N^2 (59), il nous est facile d'avoir une approximation sur la molécule PN :

$$\begin{aligned} P^2_{\text{vapeur}} &= 2 P_{\text{vapeur}} && - 115,45 \pm 0,05 \text{ Kcal} \\ N^2_{\text{gaz}} &= 2 N_{\text{vapeur}} && - 168,8 \pm 0,5 \text{ Kcal} \\ PN_{\text{vapeur}} &= P_{\text{vapeur}} + N_{\text{vapeur}} && - 140 \text{ Kcal} \end{aligned}$$

L'incertitude sur l'énergie de dissociation de la molécule PN , due au mode de calcul, peut atteindre, de l'avis des physiciens, 0,5 électron-volt, soit en gros 12 Kcal. (1). Il est intéressant de mettre en relief l'imprécision du calcul pour indiquer à quel point il serait souhaitable qu'une détermination expérimentale rigoureuse de la chaleur de formation de la molécule PN soit entreprise.

2. Etude de l'équilibre entre les molécules biatomiques PN et le mélange azote-vapeur de phosphore.

Connaissant l'énergie de formation à partir des atomes de la molécule PN , faisons intervenir maintenant les chaleurs de

(1) L'application de ce mode de calcul à des cas analogues où l'on possède des données expérimentales certaines permettant la vérification, confirme pleinement cette manière de voir. J'ai dressé ainsi le tableau ci-dessous (en empruntant les données numériques aux livres déjà cités de V. HENRI et de H. SPONER).

Molécule AB	Energie de dissociation en électrons-volts		Différence en e. V.
	Calculée $E_{AB} = \sqrt{E_A^2 \times E_B^2}$	Trouvée expérimentalement	
$BrCl$	2,20	2,25	— 0,05
ICl	1,94	2,143	— 0,2
IBr	1,735	1,808	— 0,07
NaH	1,84	2,24	— 0,4
NaK	0,622	0,62	+ 0,002
LiH	2,25	2,47	— 0,22
KH	1,51	1,91	— 0,4
SO	4,76	5,053	— 0,3
SeO	3,91	4,17	— 0,3

formation des molécules N^2 , P^2 et P^4 ; on trouve ainsi :

$$\begin{array}{rcl}
 4 P_{\text{vapeur}} + 4 N_{\text{vapeur}} & = & 4 PN_{\text{vapeur}} + 560 \pm 47 \text{ Kcal.} \\
 2 P^2_{\text{vapeur}} & = & 4 P_{\text{vapeur}} - 231 \text{ Kcal.} \\
 2 N^2_{\text{vapeur}} & = & 4 N_{\text{vapeur}} - 337 \pm 1 \text{ Kcal.} \\
 P^4_{\text{vapeur}} & = & 2 P^2_{\text{vapeur}} - 50 \pm 4 \text{ Kcal.} \\
 \hline
 P^4_{\text{vapeur}} + 2 N^2_{\text{gaz}} & = & 4 PN_{\text{vapeur}} - 58 \pm 52 \text{ Kcal.}
 \end{array}$$

La faible précision avec laquelle nous connaissons la chaleur de réaction serait un obstacle insurmontable pour tout calcul, si d'autres considérations, qui seront exposées plus loin à propos de la chaleur de dépolymérisation du paranitrure de phosphore, ne permettraient pas d'estimer 58 Kcal. (en valeur absolue) comme une limite inférieure. Il nous est donc possible d'avoir quelques renseignements sur les conditions de formation des molécules PN et sur les teneurs des mélanges gazeux à différentes températures et pressions.

Désignons par x la fraction des molécules P^4 transformée en molécules PN et partons des proportions équimoléculaires des éléments (une molécule-gramme P^4 et deux molécules-gramme N^2), il se forme alors à une température donnée $4x$ molécules PN (x peut varier de 0 à 1).

Soient z' , z'' , z''' les pressions partielles de phosphore, azote et phosphonitrile, dont par ailleurs la somme est égale à la pression totale Z . Entre ces pressions il existe la relation ci-dessous :

$$\frac{z'}{(1-x)} = \frac{z''}{2(1-x)} = \frac{z'''}{4x} = \frac{Z}{(3+x)}$$

qui permet de les exprimer toutes en fonction de la pression totale et de x . La constante d'équilibre sous pression constante devient ainsi égale à

$$K_p = \frac{z' \cdot z''^2}{z'''^4} = \frac{(3+x)(1-x)^3}{4^3 \cdot Z \cdot x^4}$$

Introduisant maintenant dans la formule de Nernst la valeur de 58 Kcal. considérée comme étant la limite inférieure de la chaleur de réaction, nous obtenons l'expression suivante :

$$\text{Log } K_p = \frac{58.000}{4,57 T} - 1,75 \log T - 3$$

qui permet de calculer les teneurs maxima du mélange gazeux en molécules PN en fonction de la température et de

la pression. Je ne donnerai pas le détail du calcul qui est assez fastidieux, on se fixe en effet une valeur de x et de Z , on en déduit K_p et introduisant le logarithme vulgaire de ce dernier dans la formule de Nernst, on cherche par tâtonnements la valeur de T qui satisfait à l'équation. Les résultats obtenus sont résumés par le tableau et la courbe ci-dessous.

TABLEAU DES RENDEMENTS EN PN
PAR RAPPORT AU PHOSPHORE MIS EN ŒUVRE

Fraction des molécules P^4 transformée en PN	Température d'équilibre en $^{\circ}C$ sous une pression de :			
	100 atmosphères	1 atmosphère	1/100 d'atmosphère	1/10.000 d'atmosphère
0,001	460	380	330	290
0,01	680	560		
0,1	1080	860		
0,5		1330	1000 (1600) (1)	1170
0,8				
0,9				

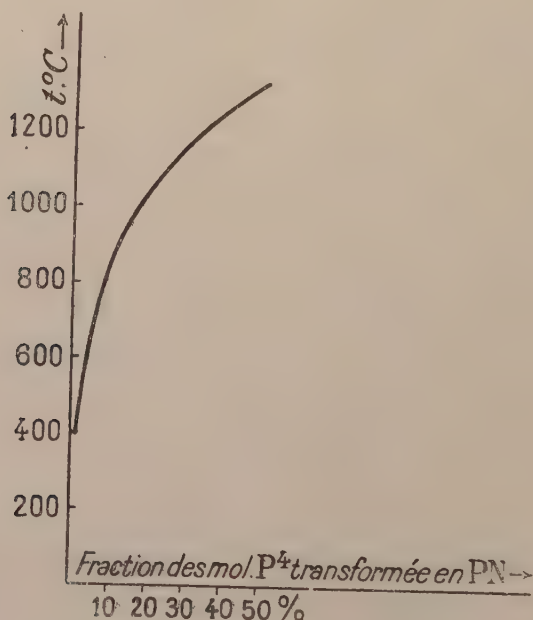
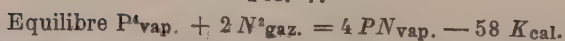


FIG. 7.



(sous la pression atmosphérique et dans le cas d'un mélange équimoléculaire phosphore-azote).

(1) Il faut se rappeler que l'équilibre qui vient d'être examiné n'a plus de sens au delà d'une certaine température, 1.300 $^{\circ}C$ environ, car au-dessus presque la totalité des molécules P^4 est dissociée en molécules P^2 .

On voit donc qu'à l'équilibre sous pression atmosphérique et à 1000°C environ une quantité notable de molécules PN doit exister en présence des vapeurs de phosphore et d'azote. Si l'on part des molécules PN formées en dépolymérisant le paranitrure $(PN)_n$, on observe bien une décomposition limitée. Par contre dans un mélange de phosphore et d'azote on n'observe à cette température aucune réaction, comme on l'a vu page 50, ce qui prouve que les molécules P^4 et N^2 ne peuvent réagir entre elles et que la réaction nécessite une certaine énergie d'activation.

3. L'énergie de dépolymérisation du paranitrure de phosphore.

Comparant maintenant l'énergie de formation de la molécule PN (voir p. 81) avec celle du paranitrure de phosphore $(PN)_n$ (voir p. 67) (1), on en déduit que la chaleur de dépolymérisation de ce dernier est égale à -35 Kcalories. Le calcul nous donne cette valeur avec une approximation de ± 14 Kcal., mais il nous est possible de resserrer davantage ces limites.

Pour cela, comparons entre elles, la dépolymérisation du paranitrure de phosphore et celle du phosphore rouge. J'ai signalé page 78 de ce travail que suivant les travaux de MELVILLE [55] le phosphore rouge donne naissance par dépolymérisation à des molécules P^2 et j'ai calculé l'énergie qui est liée à ce phénomène (-40 ± 6 Kcal.). Cette dépolymérisation du phosphore rouge est en tous points comparable à celle du paranitrure, avec la seule différence qu'elle a lieu à des températures nettement plus basses, ce qui équivaut à dire qu'elle demande une dépense d'énergie moindre.

Pour fournir des critères à la comparaison, je rappelle que l'étude du spectre d'absorption [12] a montré que ce n'est que vers 450°C que la tension de vapeur du paranitrure de phosphore devient suffisante pour faire apparaître un début

(1) Calculées toutes les deux à partir des constituants pris à l'état de molécules P^4 et N^2 .

d'absorption, tandis qu'à la même température le phosphore rouge est rapidement détruit (dans les deux cas on se trouve naturellement sous pression réduite). Signalons encore qu'il faut une température de 600°C environ et une pression de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} atmosphère pour que, au bout d'un quart d'heure, la sublimation du paranitrure de phosphore des parties chaudes vers les parties froides de l'appareil soit visible.

Il est donc manifeste que l'énergie de dépolymérisation du paranitrure de phosphore est supérieure à celle du phosphore rouge et l'on est amené alors à conclure qu'elle est de l'ordre de — 40 à — 50 Kcal. par molécule PN . Une meilleure précision ne pourrait être obtenue que par la mesure directe, si elle est réalisable, des tensions d'équilibre ou encore si la spectroscopie arrive à déterminer expérimentalement la chaleur de formation à partir des atomes normaux de la molécule PN .

Une conséquence indirecte de l'évaluation de l'ordre de grandeur de la chaleur de dépolymérisation du paranitrure de phosphore est de lever en partie l'incertitude sur l'énergie de formation de la molécule PN à partir des molécules P^4 et N^2 et de fixer sa limite inférieure (voir p. 81).

La valeur relativement élevée que j'ai trouvée pour la chaleur de dépolymérisation du paranitrure de phosphore explique, par ailleurs, pourquoi ce dernier ne réagit qu'à des températures assez hautes. Cette remarque s'applique à tous les composés très polymérisés du radical phosphonitrile, car pour les amener à un état réactif, il semble qu'on soit obligé de fournir d'abord l'énergie de dépolymérisation nécessaire.



Conclusions.

Pour terminer voyons quels sont les enseignements qui se dégagent de l'étude des substances phosphonitrilées qui ont été l'objet de ce travail.

J'ai consacré la plus grande partie de mes recherches à l'examen des composés hautement polymérisés du radical phosphonitrile formés de chaînes phosphore-azote très longues qui leur confèrent certaines propriétés particulières, celle, par exemple, d'avoir une composition chimique variable. Ainsi, la fixation d'un nombre limité d'atomes sur une telle chaîne ou le remplacement de certains atomes d'azote par des atomes d'oxygène ne modifie pas d'une manière appréciable les propriétés de la macromolécule et à notre échelle le changement dans la teneur en éléments paraît être continu, l'apport de chaque nouvel atome étant très petit par rapport au poids moléculaire et presque imperceptible du point de vue de l'analyse chimique.

J'ai examiné également la formation de ces longues chaînes phosphore-azote du point de vue énergétique et mis en évidence qu'il lui correspond une énergie élevée, de l'ordre de 40 à 50 Kcal. par élément PN , ce qui explique la tendance très marquée à la polymérisation des substances phosphonitrilées.

Le groupement PN ayant une très grande stabilité, qu'il garde d'ailleurs dans ses dérivés quel que soit leur degré de polymérisation, il m'a été possible d'enrichir, d'une part, la liste de ceux-ci par des corps nouveaux ou peu étudiés, la phosphonitrilamide de magnésium, le paranitrure de phosphore, l'oxyde de phosphonitrile et, d'autre part, montrer que même exposé à l'action du chlore, le radical PN n'est pas brisé et passe simplement à l'état de chlorure de phosphonitrile $(PNCl^2)^n$,

Il apparaît donc de plus en plus qu'on ne doit pas disperser les composés du radical phosphonitrile parmi les divers produits contenant du phosphore, mais au contraire, à l'exemple des dérivés du cyanogène, les grouper en une famille unique ayant des propriétés chimiques et physiques qui lui sont propres.



BIBLIOGRAPHIE

1. DAVY. — *Ann. Physik.*, 39, 1811, p. 3.
2. ROSE. — *Pogg. Ann.*, 24, 1832, p. 308 ; *ibid.*, 28, 1833, p. 529.
3. GERHARDT. — *Ann. Chim. Phys.*, 18, 1846, p. 188.
4. WÖHLER et LIEBIG. — *Ann. Pharm.*, 11, 1834, p. 139.
5. H. MOUREU et P. ROCQUET. — *Bull. Soc. Chim. France*, 3, 1936, p. 821 et p. 1801.
6. H. MOUREU et A. MARIE DE FICQUELMONT. — *C. R.*, 198, 1934, p. 1417.
7. A. MARIE DE FICQUELMONT. — *Ann. de Chimie*, 12, 1939, p. 169.
8. H. MOUREU et A. MARIE DE FICQUELMONT. — *C. R.*, 213, 1941, p. 306.
9. H. MOUREU et G. WÉTROFF. — *C. R.*, 201, 1935, p. 1381.
10. H. MOUREU et G. WÉTROFF. — *C. R.*, 204, 1937, p. 436.
11. H. MOUREU et G. WÉTROFF. — *Bull. Soc. Chim. France*, 4, 1937, p. 918, 1293, 1839.
12. H. MOUREU, B. ROSEN et G. WÉTROFF. — *C. R.*, 209, 1939, p. 207.
13. H. MOUREU et G. WÉTROFF. — *C. R.*, 204, 1937, p. 51.
14. H. MOUREU et G. WÉTROFF. — *C. R.*, 210, 1940, p. 436.
15. H. MOUREU et G. WÉTROFF. — *C. R.*, 207, 1938, p. 915.
16. GERHARDT. — *C. R.*, 22, 1846, p. 858 ; *Ann. Chim. Phys.*, 3, 18, 1846, p. 188 ; *ibid.*, 3, 20, 1847, p. 255.
17. SCHIFF. — *Liebigs Ann.*, 101, 1857, p. 299.
18. GLADSTONE. — *J. Chem. Soc. (London)*, 1869, p. 15.
19. G. WÉTROFF. — *C. R.*, 205, 1937, p. 668.
20. G. WÉTROFF. — *C. R.*, 208, 1939, p. 580.
21. G. WÉTROFF. — *C. R.*, 213, 1941, p. 780.
22. G. WÉTROFF. — *C. R.*, 208, 1939, p. 903.
23. SCHIFF. — *Zeitschr. f. Chem. N. F.*, 5, p. 609 (voir aussi réf. 24).
24. MENTE. — *Ann. Liebig.*, 248, 1888, p. 261.
25. MICHAELIS et SODEN. — *Ann. d. Chem.*, 229, p. 334.
26. AUTENRIETH et RUDOLPH. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 33, 1900, p. 2099.
27. RUDERT. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 565.
28. LEMOULT. — *C. R.*, 149, 1909, p. 554.
29. MICHAELIS et SCHULZE. — *Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 27, 1894, p. 2572.
30. MICHAELIS et SCHULZE. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 26, 1893, p. 2937.
31. H. MOUREU et P. ROCQUET. — *C. R.*, 201, 1935, p. 144.
32. GILPINE. — *Amer. Chem. soc. J.*, 27, 1902, p. 444.
33. LEMOULT. — *C. R.*, 136, 1903, p. 1666.
34. GILPINE. — *Amer. Chem. J.*, 19, 1897, p. 352.
35. TROOST. — *C. R.*, 88, 1879, p. 578.
36. G. SPAGU. — *Z. anorg. u. allg. Chem.*, 232, 1937, p. 225.

37. G. SPATU et G. VOICHESCU. — *Z. anorg. u. allg. Chem.*, 233, 1937, p. 197.
38. ZIVY. — *Bull. Soc. Chim. France*, 39, 1926, p. 496.
39. A. STOCK. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 39, 1906, p. 1967.
40. A. STOCK et H. HOFFMANN. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 36, 1903, p. 314.
41. A. STOCK et GRUNEBERG. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 2573.
42. A. STOCK et F. WREDE. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 2923.
43. Ch. MOUREU. — *C. R.*, 180, 1925, p. 557.
44. E. M. STODDART. — *J. Chem. Soc. (London)*, 1938, p. 1459.
45. H. GIRAN. — *Ann. Chim. Phys.*, (7), 30, 1903, p. 203.
46. ANDERSON et YOST. — *J. Chem. Physics*, 4, 1936, p. 529.
47. A. STOCK, G. GIBSON et E. STAMM. — *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 45, 1912, p. 3527.
48. G. PREUNER et I. BROCKMÖLLER. — *Zeit. f. physik. Chem.*, 81, 1913, p. 129.
49. KOPPEL. — *Chemiker-Taschenbuch*, t. 3, 1937, p. 249. Springer édit.
50. LANDOLT, 1927, 1^{er} supplément, p. 702.
51. JAKOWLEWA. — *Zeit. f. Physik.*, 69, 1931, p. 548.
52. GODNEW et SWERDLIN. — *Journ. de Chimie Physique (russe)*, 8, 1936, p. 904.
53. VENKATESWARAN. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, A, vol. 4, 1936, p. 345.
54. M. JAN-KHAN et R. SAMUEL. — *Proc. Phys. Soc.*, 48, 1936, p. 626.
55. MELVILLE et GRAY. — *The phenomena of Polymerisation and Condensation* (Discussion by the Faraday Society, 1935, p. 271).
56. GHOSH et DATTA. — *Z. Phys.*, 87, 1934, p. 500.
57. CURRY, L. HERZBERG et G. HERZBERG. — *Z. Phys.*, 86, 1933, p. 348.
58. G. HERZBERG. — *Annalen d. Physik.*, 15, 1932, p. 677.
59. G. HERZBERG et SPONER. — *Zeit. physik. Chem. B*, 26, 1934, p. 1.



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5

PREMIÈRE PARTIE

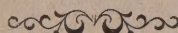
Etude de l'oxyde de phosphonitrile et des propriétés chimiques des composés du radical PN.

CHAPITRE I. — Réaction de l'ammoniac avec l'oxychlorure de phosphore $OPCl^3$	13
CHAPITRE II. — Préparation, analyse et propriétés de l'oxyde de phosphonitrile	29
CHAPITRE III. — Une réaction caractéristique des composés du radical phosphonitrile : l'action du chlore	38
CHAPITRE IV. — Les nitrures de phosphonitrile et structure des composés phosphonitrilés	49

DEUXIÈME PARTIE

Les énergies de formation des nitrures et de l'oxyde de phosphonitrile.

CHAPITRE I. — Détermination des chaleurs de combustion et de formation des composés phosphonitrilés	60
CHAPITRE II. — Energie de dissociation de la molécule tétraatomique de phosphore P^4 en molécules biatomiques P^2	70
CHAPITRE III. — Energie de dépolymérisation du paranitrure de phosphore	79
CONCLUSIONS	85
BIBLIOGRAPHIE	87



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Les spectres de bandes
et les énergies de dissociation.

Vu et approuvé :

Paris, le 15 mai 1942.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

